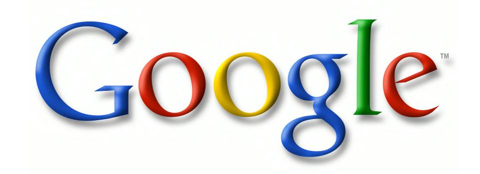
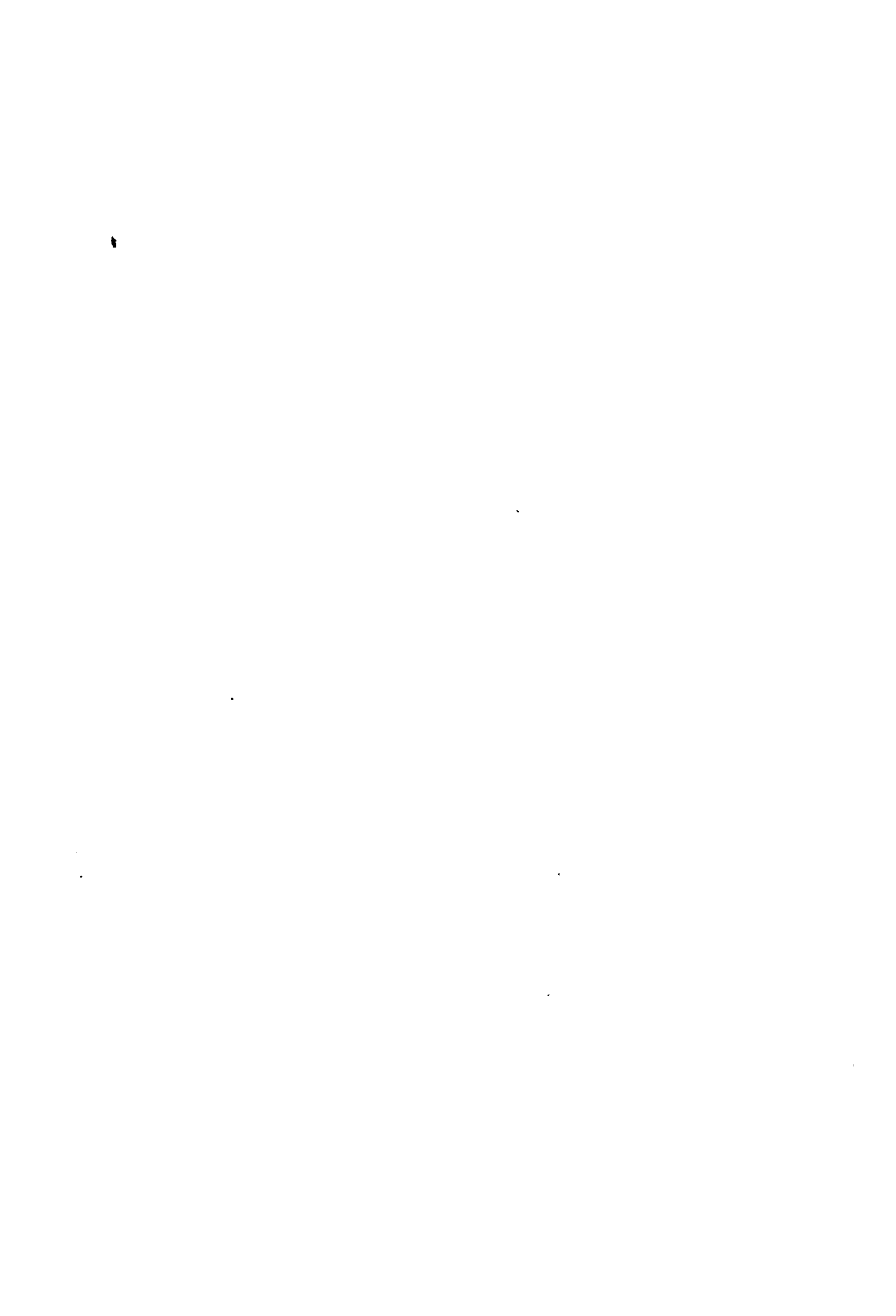
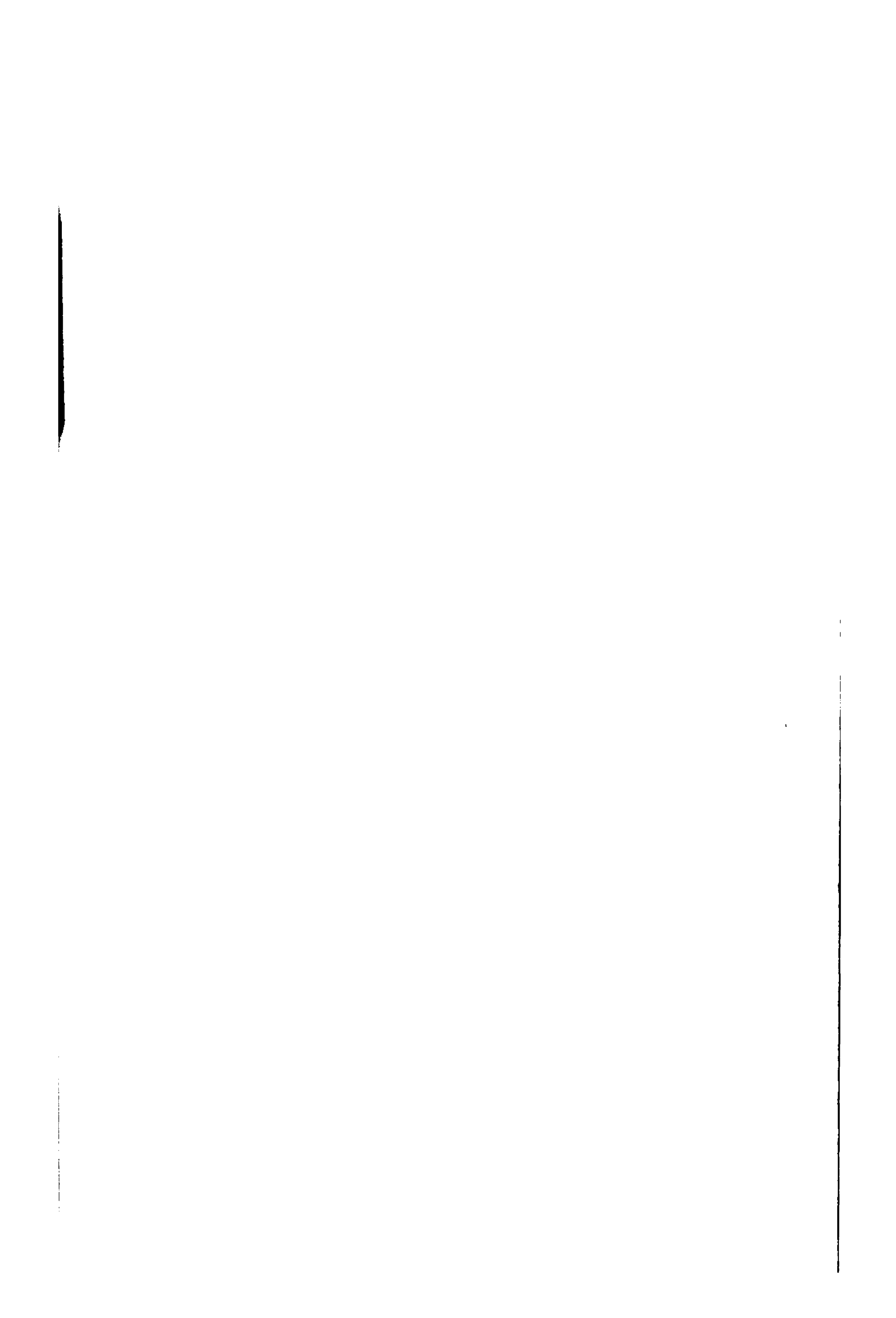
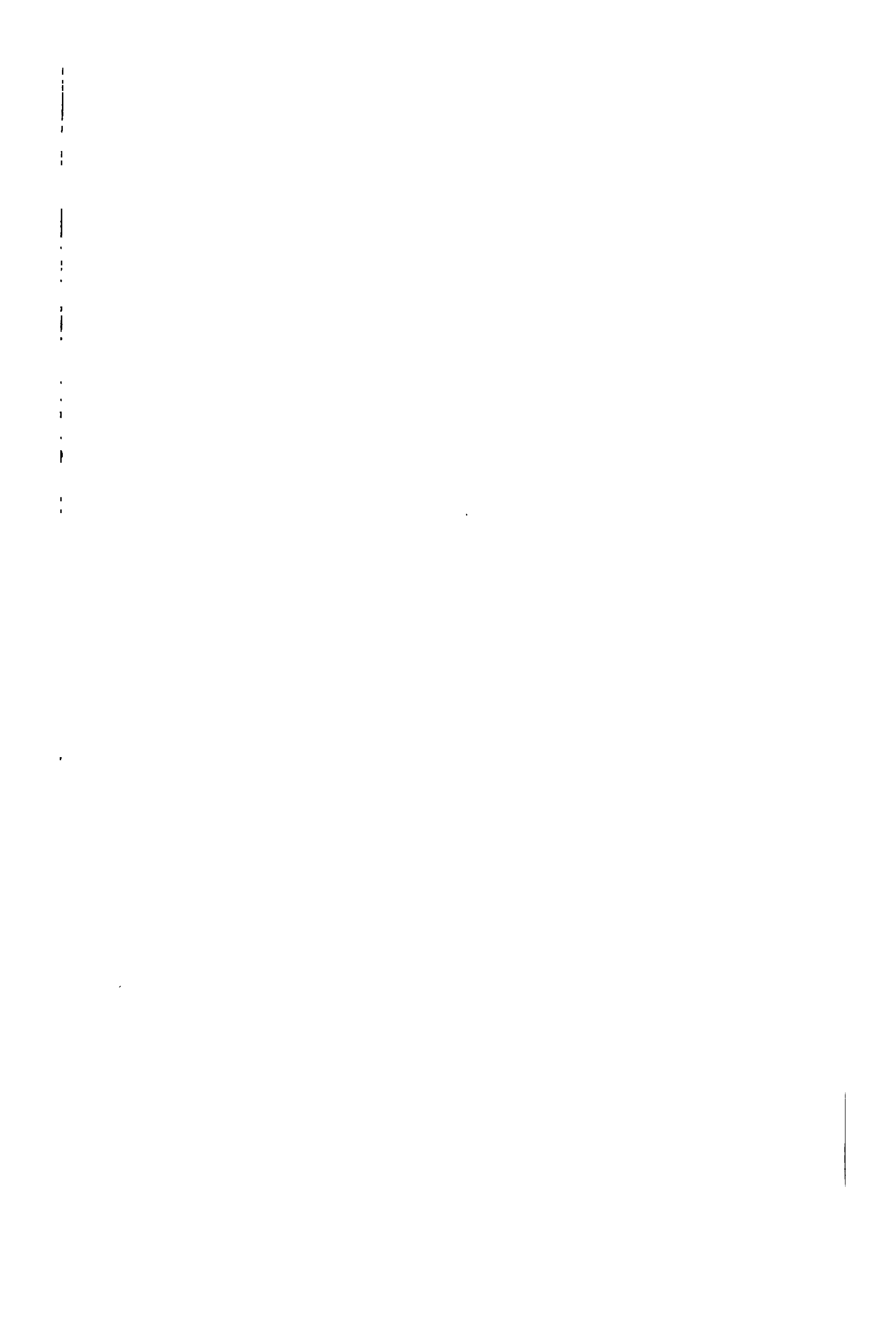
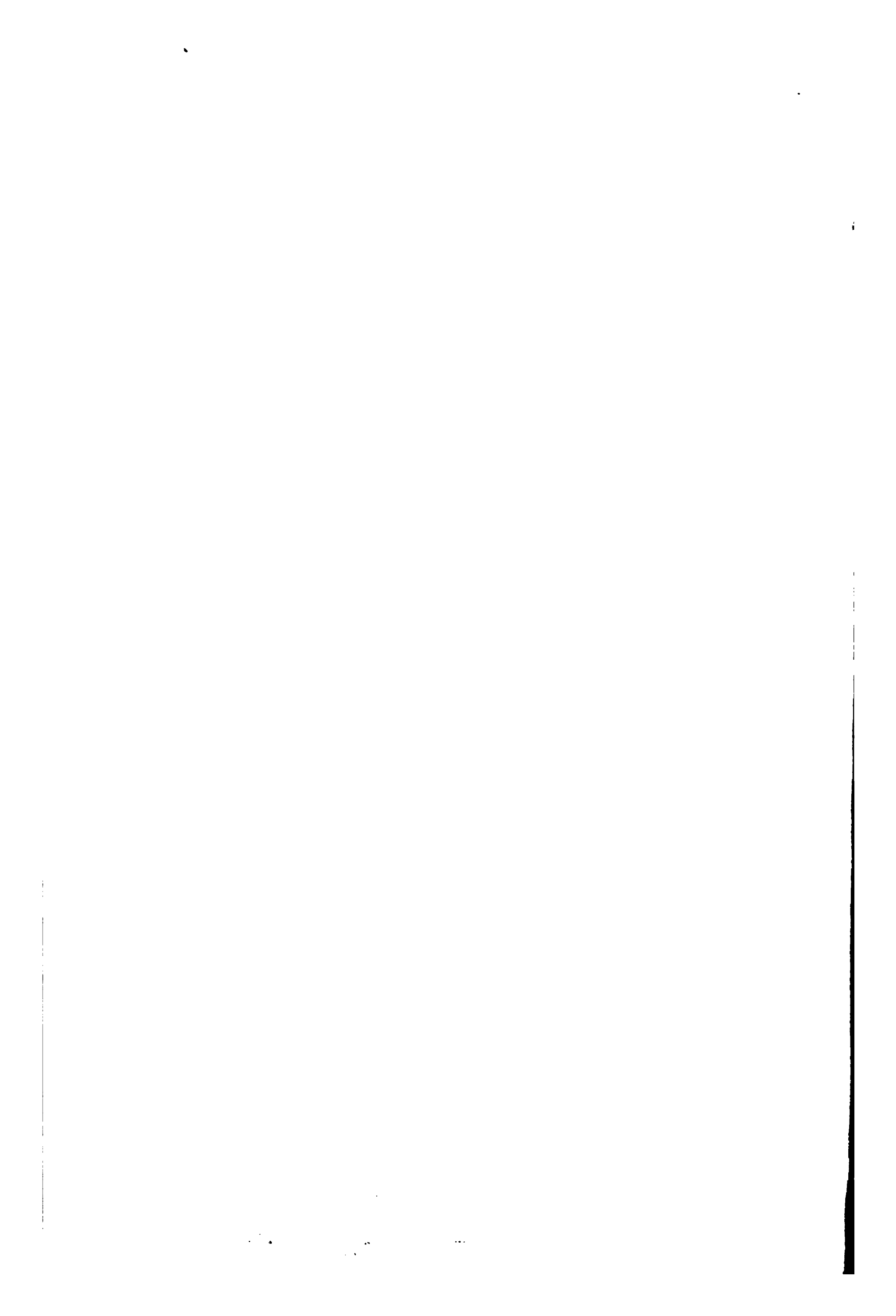
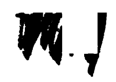


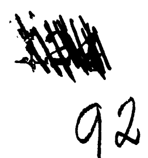












92

Die Fabrikation

der

flüssigen Kohlensäure.

Von

Dr. E. Luhmann.

Mit 69 in den Text gedruckten Abbildungen.



Berlin.
Max Brandt & Co.
1904.

Czernowitzer Buchdruckerei-Gesellschaft

Zum 25-jährigen Jubiläum der ersten technischen Anwendung von flüssiger Kohlensäure. o o o o o

1879—1904.

Vorwort.

Die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure, welche in den letzten 25 Jahren aus kleinen Anfängen sich zu einer blühenden Großindustrie entwickelte, ist ein Kind der deutschen Intelligenz. Das Geschichtliche über diesen neuen Fabrikationszweig wurde in der vortrefflichen Arbeit des Herrn Prof. Dr. Neumann Wender, „Das Werden und Wachsen der Kohlensäure-Industrie“, gelegentlich der Jahrhundertwende ausführlich behandelt. Es fehlte noch eine Beschreibung dieser Fabrikation selbst und eine Darstellung der in 25 Jahren auf diesem Gebiete gemachten technischen Fortschritte. Als der Herausgeber der „Zeitschrift für die gesammte Kohlensäure-Industrie“, als Vertreter des rührigen Verlags von Max Brandt & Co., an mich das Ersuchen richtete, die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure zum Gegenstand einer Jubiläumsarbeit zu wählen, habe ich, mit Rüksicht auf meine lange Tätigkeit auf diesem Gebiete, fast von Anfang an bis jetzt, mich für berufen gehalten, diese Arbeit zu übernehmen. Das Ergebnis meiner Tätigkeit war die Reihe von Aufsätzen, welche in der genannten Zeitschrift im Jahre 1904 veröffentlicht und in dem vorliegenden Werkchen zu einem einheitlichen Ganzen vereinigt worden sind.

Es war von Anfang an mein Los, über alles, was Kohlensäure betrifft, eine Lehrtätigkeit auszuüben.

Größere Arbeiten über diese Fabrikation sind nur aus meiner Feder hervorgegangen. Mein 1885 zuerst herausgegebenes Werk „Die Kohlensäure“, welches demnächst in neuer Auflage erscheinen wird, war früher die Lehrfibel für die Personen, welche sich über die neue Sache unterrichten wollten, und ist auch bis in neuester Zeit das einzige größere Schriftwerk über diesen Gegenstand geblieben. Im Laufe der Jahre war mein Name oft in der Reihe der Autoren, welche über Kohlensäure schrieben, zu finden. Jetzt ist mir wieder die Aufgabe zugefallen, diese Fabrikation und die dazu erforderlichen Einrichtungen in der Vollendung darzustellen, welche sie im Laufe eines Vierteljahrhunderts erreicht haben. Ich hoffe, den Interessenten einen Dienst damit erwiesen zu haben. Wenn alle, welche das Buch lesen, etwas darin finden, was ihnen nützlich ist, so ist mein bester Wunsch erfüllt.

Halle a/S., im Oktober 1904.

Dr. E. Luhmann.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Die ersten Anfänge der Kohlensäure-Industrie in Deutschland.

Obwohl die flüssige Kohlensäure, seitdem Davy und Faraday dieses Gas (1823) zuerst in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt hatten, den Physikern und Chemikern in ihren Eigenschaften bekannt war, geschah die Herstellung derselben lange Zeit hindurch nur in Laboratorien zu wissenschaftlichen Zwecken. Man bediente sich dabei kleinerer Apparate, in denen größere Gasmengen des Gases in beschränkten Räumen auf chemischem Wege erzeugt und durch den eigenen Druck bei genügender Abkühlung verflüssigt wurden. Solche Apparate wurden von Thilorier sowie von Mareska und Donny konstruiert. Die Verdichtung und Verflüssigung der gasförmigen Kohlensäure auf mechanischem Wege mit Hilfe einer nach Staudinger's Angaben konstruierten Druckpumpe wurde zuerst (1844) durch Natterer ausgeführt.

Sein (durch Fig. 1 und 2 abgebildeter) Apparat bestand aus zwei Hauptteilen, der Druckpumpe und dem Rezipienten. Erstere war einseitig wirkend eingerichtet. Der Antrieb geschah durch ein mit der Hand gedrehtes Schwungrad mittels Kurbel und Pleuelstange. Das von der Pumpe angesogene Gas wurde durch ein dichtschließendes Rückschlagventil hindurch, gewöhnlich unten in den Rezipienten eingetrieben, dessen Einrichtung aus Fig. 2 zu ersehen ist. Zur Kühlung des durch die Kompression erhitzten Gases

wurde der von einem kastenförmigen Gefäße umhüllte Rezipient durch kaltes zuweilen mit Schnee gemischtes Wasser umspült. Nachdem der Rezipient etwa das Fünfzigfache seines Innenraums an Gas aufgenommen hatte, was durch ein die Kolbenstöße anzeigendes Zählwerk festzustellen war, begann die Verflüssigung. Der Druck blieb jetzt auf der erreichten Höhe von etwa 50 Atm. stehen und eine der noch weiterhin eingepreßten Kohlensäure entsprechende Menge des Gases ging in den flüssigen Zustand über.

An dem Rezipienten war noch ein Niederschraubventil angebracht, welches dazu diente, die komprimierte Kohlensäure zu Versuchszwecken aus dem Gefäße ausströmen zu lassen.

Der Natterer'sche Apparat war die Basis für die später eingerichteten Verflüssigungsanlagen, welche für den Fabrikbetrieb geeigneter waren. Die einseitig wirkende Luftpumpe, welche in den größeren Ausführungen durch Kraftmaschinen zu bewegen waren, ist auch heute noch die Vorrichtung, welche zum Verdichten der Gase benutzt wird. Der Natterer'sche Rezipient war das Vorbild für die Kohlensäureflasche, an der nur das am Kompressor selbst angeordnete Rückschlagventil fehlt, da die flüssige Kohlensäure direkt durch das Niederschraubventil in den Behälter hineingepreßt wird.

Die ersten Anfänge der fabrikmäßigen Herstellung verflüssigter Gase nach Natterer'schem System reichen in die siebziger Jahre des verflossenen Jahrhunderts zurück. In dieser Zeit gründete sich eine englische Gesellschaft, welche es sich zur Aufgabe machte, Gase in dieser Weise zu komprimieren. Das erste Gas, welches verflüssigt in den Handel gebracht wurde, war das aus Ammoniumnitrat erzeugte Stickoxydul (Lachgas). Diesem folgte unmittelbar darauf die schweflige Säure, welche durch Pictet zuerst (1874) fabrikmäßig verflüssigt und in den Handel gebracht wurde. Die erste Anwendung der flüssigen Kohlensäure fand gegen 1876 in Deutschland in der Krupp'schen Fabrik statt, woselbst die dazu benutze



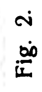


Fig. 2.

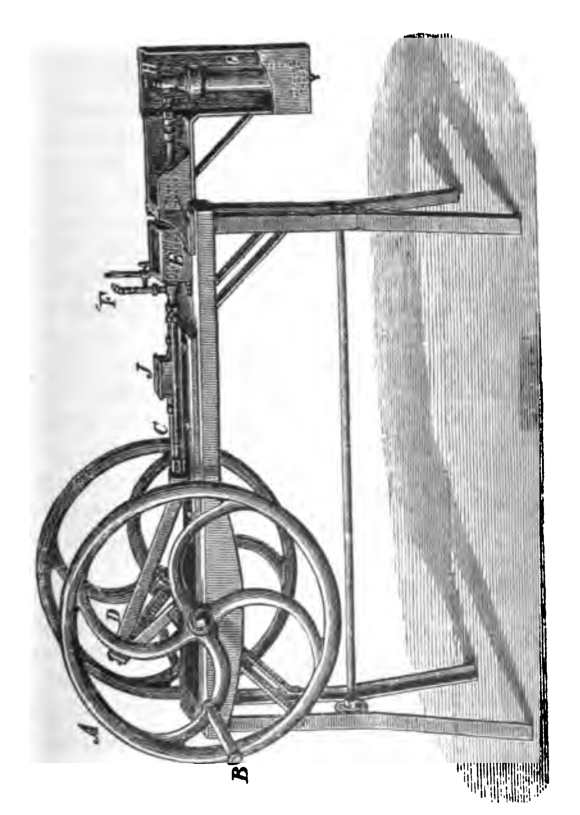


Fig. 1.

Anlage nach Plänen, welche Pictet den Krupp'schen Ingenieuren entwarf, eingerichtet wurde.*) Dr. W. Raydt, der sich in dieser Zeit mit der flüssigen Kohlensäure beschäftigte und diese mit Hilfe des Natterer'schen Apparats erzeugte, wurde durch den 1878 erfolgten Untergang des deutschen Kriegsschiffs „Großer Kurfürst" auf die Idee gebracht, dieses oder andere gesunkene Schiffe durch Schläuche, welche mit hochgespannter Kohlensäure gefüllt werden sollten, zu heben. Um sämtliche Schläuche mit genügend verdichteter Kohlensäure schnell und gleichmäßig füllen zu können, wollte er aus einem größeren Behälter flüssige Kohlensäure in die Ballons hinein expandieren lassen, um diese unter Wasser aufzublähen.

Da zur Ausführung dieses Verfahrens größere Mengen flüssiger Kohlensäure erforderlich waren, so veranlaßte Raydt die „Hannover'sche Maschinenbau-Aktiengesellschaft vormals G. Eggestorff", nach seinen Angaben einen Kompressor zu konstruieren, dessen Zylinder 1 l Inhalt hatte. Mit diesem durch Maschinenkraft betriebenen Kompressor wurde soviel Kohlensäure verflüssigt, daß ein aus Gruson'schen Hartguß hergestellter Rezipient von 50 l Inhalt gefüllt werden konnte. Ein auf der Kaiserlichen Werft in Kiel am 28. August 1879 angestellter Versuch hatte insofern günstigen Erfolg, als mit ca. 40 kg flüssiger Kohlensäure ein 316 Zentner schwerer Stein vom Meeresgrunde in wenigen Minuten an die Oberfläche emporgehoben werden konnte. Zur Hebung von gesunkenen Schiffen hat das patentierte Verfahren leider keine Anwendung gefunden.

Die Firma Krupp, welche zur praktischen Ausführung einiger Erfindungen Friedrich Alfred Krupp's größere Mengen flüssiger Kohlensäure gebrauchte, als die dafür auf ihrem Werke in Essen vorhandene Anlage liefern konnte, übernahm den Raydt'schen Kompressor, dessen Leistung von stündlich 5 kg durch

---

*) In Amerika wurde auf der Torpedostation New-York bereits vor 1876 durch W. N. Hill flüssige Kohlensäure in Mengen von 50 Pfund pro Stunde hergestellt.

Zuhülfenahme eines entsprechend größeren Vorkompressors auf stündlich 30 kg gebracht wurde. Hierdurch war in Deutschland die erste Anlage geschaffen, mit welcher größere Mengen flüssiger Kohlensäure hergestellt werden konnten. Die Firma Krupp war auch die erste, welche dieses Produkt in den Handel brachte.

Zum Ausschenken des Bieres war bereits früher in dem Werke „Des Boissons gazeuses“ von J. Hermann-Lachapelle die hochgespannte und sogar die flüssige Kohlensäure (Acid carbonique liquifié) in Vorschlag gebracht und ein Apparat dafür konstruiert worden. Raydt hatte dieselbe Idee und erwarb dafür 1880 ein deutsches Patent, das aber später angefochten und in seinem Hauptanspruch für nichtig erklärt worden ist. Ein gleiches Schicksal hatte ein gleichzeitig genommenes Patent für ein Verfahren und einen Apparat, um mittels flüssiger Kohlensäure Wasser zu imprägnieren, zu heben und zu werfen, wofür die Priorität auch dem Werke von J. Hermann-Lachapelle zuerkannt werden mußte, da das Verfahren darin bereits früher beschrieben war. Es bleibt aber das unbestreitbare Verdienst Dr. Raydt's, für die Kohlensäure-Industrie durch seine Patente und seine eifrigen Bemühungen den ersten Anstoß gegeben zu haben. Die Einführung des neuen Produkts und der zu dessen Verwendung erforderlichen Apparate wurde in geschickter Weise durch Direktor Baum bewirkt.

Die Firma Kunheim & Co. in Berlin übernahm im Jahre 1881 die Raydt'schen Patente und übertrug dieselbe der neu gegründeten „Aktiengesellschaft für Kohlensäure-Industrie“, deren damaliger Direktor Hugo Baum auch heute noch an der Spitze dieses Unternehmens steht. Nach dem Muster des Krupp'schen Kompressors wurde auf dem Kunheim'schen Werke, welches die Fabrikation der durch die Aktiengesellschaft zu vertreibenden flüssigen Kohlensäure übernahm, eine Anlage eingerichtet, welche die Verflüssigung des aus Marmorabfällen durch Salzsäure ausgetriebenen Kohlensäuregases bewirkte. Als Behälter und Transportgefäße wurden 1 m lange und 0,14 m

weite zylindrische Gefäße benutzt, welche aus schmiedeeisernen Röhren mit eingeschweißten Böden hergestellt und welche im oberen Boden mit je einem Ventil versehen waren. Jeder dieser „Flaschen" genannten Behälter vermochte 8 kg flüssige Kohlensäure in sich aufzunehmen. Die Einführung des neuen Produkts war eine mühsame und das anfangs kleine Geschäft entwickelte sich in den ersten Jahren recht langsam. Der hohe Preis von 2 Mark für das Kilogramm ermöglichte trotzdem einen anfangs bescheidenen und allmälig immer zunehmenden Gewinn.

Im Jahre 1884 schrieb der Verfasser dieser Zeilen, welcher von Anfang an die neue Sache mit Interesse verfolgt hatte, sein Werk „Die Kohlensäure", welches 1885 im Buchhandel erschien. Diese, den Gegenstand in wissenschaftlicher und technischer Beziehung ausführlich behandelnde Schrift, welche bis heute die einzige dieser Art geblieben ist, war das Lehrbuch für alle die zahlreichen Interessenten, welche sich der neuen Industrie zuwandten. Es brachte außer dem Wissenswerten, was zu der Zeit über die Sache bekannt war, auch neue Ideen und Anregungen. So war in demselben bereits das Verfahren, Kohlensäure aus den Koksverbrennungsgasen zu gewinnen, in allen wesentlichen Teilen erdacht und entworfen.

Da die zu jener Zeit noch bestehenden Raydt'schen Patente gleichsam ein Monopol für die Anwendung der flüssigen Kohlensäure bildeten und anderen Unternehmern lästige Schranken setzten, so konstruierte Verfasser seinen Meßapparat, (D. R. P. Nr. 29678 vom 27. Januar 1884, Nr. 31946 vom 3. Oktober 1884 und Nr. 35863 vom 13. Oktober 1885), welcher es mit Umgehung der Raydt'schen Patente ermöglichte, durch direkte Zuführung in genau abgemessenen Portionen die flüssige Kohlensäure zum Imprägnieren von Getränken und zum Ausschenken von Bier zu verwenden. Die Nichtigkeitserklärung der durch C. G. Rommenhöller und H. Hammerschmidt angefochtenen Raydt'schen Patente machte bald den Meßapparat überflüssig.

Unter den Personen, welche in jener Zeit die Kohlensäure-Industrie als Spezialität für ihre Unternehmungen erwählten, ist an erster Stelle C. G. Rommenhöller aus Rotterdam, ein in Holland naturalisierter Deutscher, ein Kaufmann von bedeutender Tatkraft und Intelligenz zu nennen. Derselbe besaß in Oberlahnstein a. Rh. den später einer Aktiengesellschaft übertragenen Viktoriabrunnen, der damals die zum Imprägnieren des Mineralwassers erforderlichen bedeutenden Kohlensäuremengen nicht selbst lieferte.

Das Gas, welches anfangs künstlich aus Karbonat und Säuren erzeugt worden war, wurde einer Mofette in Hönnigen a. Rh. entnommen, in zwei Kesselwagen bis zu 10 Atm. Druck hineingepreßt und per Bahn nach Oberlahnstein befördert. In der Zeit, als die flüssige Kohlensäure Handelsartikel wurde, faßte Rommenhöller den Plan, in Hönningen sowie auch in Obermendig am Laacher See, woselbst er eine Sprudelquelle erworben hatte, selbst flüssige Kohlensäure zu fabrizieren. Er veranlaßte 1885 den Verfasser, in Obermendig ein für jene Zeit großes Kohlensäurewerk mit einer Leistungsfähigkeit von täglich 2000 kg einzurichten und dessen Leitung zu übernehmen. Auch in Hönningen wurde eine gleich große Fabrik erbaut und an H. Hammerschmidt, dem damaligen Besitzer der Sürther Maschinenfabrik, welcher sich mit der Herstellung von Kohlensäureanlagen und -Apparaten befaßte, verkauft. Schon vorher hatte die Berliner „Aktiengesellschaft für Kohlensäure-Industrie“ in Burgbrohl eine Anlage errichtet, um aus einer Sprudelquelle aufgefangene Kohlensäure zu verflüssigen. Während in Südwestdeutschland und da wo die natürlichen Kohlensäurequellen zu finden sind, bald zahlreiche Kohlensäurewerke entstanden, war man in den Gegenden und Ländern, in denen solche Quellen fehlen, darauf angewiesen, die Kohlensäure auf möglichst billige Weise künstlich zu erzeugen. Nach seinem inzwischen ausgearbeitetem System, wofür in den meisten Staaten Patente erworben waren, wurden unter der Leitung des Verfassers 1889 zwei große Werke in

Erkner bei Berlin und in London seitens der Firma C. G. Rommenhöller erbaut. Die Patente wurden bald darauf von der in eine Aktiengesellschaft umgewandelten Sürther Maschinenfabrik bei Köln a. Rh. erworben und von dieser im Laufe der Zeit noch zahlreiche Anlagen dieser Art in Deutschland und im Auslande eingerichtet.

Zu Ende der achziger Jahre hatte die Firma Kunheim & Co. in Schöneweide bei Berlin eine Fabrik erbauen lassen, in welcher in etwas modifizierter Weise die Kohlensäure auch nach dem sogenannten Koksverfahren hergestellt wurde. Nach diesem nicht geschützten und geheim gehaltenen System wurden bald durch ehemalige Angestellte der Firma und andere Personen in Lychen und an anderen Orten Konkurrenz-Unternehmungen ins Leben gerufen. Die Maschinenfabrik von G. A. Schütz in Wurzen, welche wie die Sürther Maschinenfabrik sich ebenfalls die Herstellung von Maschinen und Anlagen für die Kohlensäure-Industrie als Spezialität erwählt hatte, baute anfangs Anlagen nach dem Kunheim'schen System, ging aber später auch zu dem System des Verfassers über, bildete dasselbe im Laufe der Zeit immer mehr konstruktiv aus und brachte es zu großer Vollkommenheit.

Nach den geschilderten Anfängen hat sich die Kohlensäure-Industrie in Deutschland und den meisten Kulturstaaten der ganzen Welt schnell entwickelt und im Laufe eines Vierteljahrhunderts eine große Ausdehnung gewonnen. In mehr als 120 Werken werden gegen 35 Millionen Kilogramm flüssige Kohlensäure erzeugt, wovon fast die Hälfte auf Deutschland allein zu rechnen ist.

Deutsche Gelehrte und Fachleute waren vorwiegend die Erfinder der Fabrikationsmethoden der Maschinen und Fabrikeinrichtungen dieser in Deutschland entstandenen und daselbst zur Vollkommenheit ausgebildeten Industrie. Die beiden genannten deutschen Maschinenfabriken haben fast die ganze Welt mit den für diese

Fabrikation erforderlichen Maschinen und Apparaten versorgt.

Seit 1895 besteht ein vorzüglich redigiertes Fachblatt, welches durch gediegene Artikel und Mitteilungen alles Wissenswerte, was die Kohlensäure-Industrie betrifft, den Abonnenten mitteilt und die Interessen derselben eifrigst verfechtet. Diese von Deutschen geschriebene Zeitschrift ist bei den Vertretern dieses Geschäftszweiges über die ganze Welt verbreitet.*)

---

*) Eine erschöpfende Darstellung der Begründung, Entwicklung und des gegenwärtigen Standes der Kohlensäure-Industrie ist anläßlich der Jahrhundertwende unter dem Titel „Das Werden und Wachsen der Kohlensäure-Industrie“ von Professor Dr. N. Wender in dieser Zeitschrift (1900, Nr. 1—21) erschienen. Diese reich illustrierte Artikelserie wurde auch als Sonderabdruck in Buchform unter dem Titel „Die Kohlensäure-Industrie“ herausgegeben und ist durch alle Buchhandlungen zum Preise von Mk 2.— zu beziehen.

Kapitel I.

Bei der Fabrikation der flüssigen Kohlensäure sind zwei Teile zu unterscheiden, nämlich die fabrikmäßige Herstellung der reinen gasförmigen Kohlensäure und die Überführung der letzteren in den flüssigen Zustand. Das zur Verflüssigung zu verwendende reine Kohlensäuregas kann bereits fertig gebildet als Naturkörper auftreten, als Nebenprodukt bei anderen Fabrikationen abfallen oder auf chemischem Wege bereitet werden. Hieraus ergibt sich die Gruppierung für die nachfolgenden Darstellungen.

Die Nutzbarmachung und Reinigung der aus natürlichen Quellen zu gewinnenden Kohlensäure.

Unter den Kohlensäurequellen sind zwei besondere Arten zu unterscheiden: Gasquellen und Sprudel.

A. Die Gasquellen.

Gasquellen, in denen reine oder fast reine Kohlensäure dem Erdboden entströmt, sind nur in geringer Zahl vorhanden. Sie treten lediglich an solchen Stellen auf, wo in hochliegenden, nicht wasserführenden Gebirgsmassen Felsspalten vorhanden sind, welche sich in horizontaler Richtung weit erstrecken und tief in das Erdinnere eindringen. Wenn dann durch zahlreiche Verzweigungen solches Gestein, welches große Mengen Kohlensäure in seiner Masse eingeschlossen enthält, berührt oder netzartig durchsetzt wird, so vermag die Kohlensäure an den ausgedehnten Flächen dieses Spaltenlabyrinths in die Hohlräume hineinzugelangen. Dieselben füllen sich mit dem hochgespannten Gase an

und dieses vermag nach außen zu entweichen, sobald ihm durch ein Bohrloch ein Weg gebahnt worden ist.

In der angedeuteten Weise wird wohl überall in der Erdrinde die Kohlensäure aus den Gebirgsmassen, welche dieses Gas enthalten, in die Spalten und Hohlräume gelangen und darin in den meisten Fällen eingeschlossen bleiben, weil Verbindungen nach außen fehlen, oder weil solche, wenn sie vorhanden, durch Grundwasser verschlossen oder abgesperrt sind.

Gesteine, welche stark verdichtete Kohlensäure in zahlreichen Bläschen oder Tröpfchen, falls die Temperatur die flüssige Form gestattet, enthalten, kommen in zahlreichen Massen vor. Zu denselben gehören der Gneis, das Urgebirge und die älteren vulkanischen Bildungen. Der Gehalt an ungebundener, verdichteter Kohlensäure ist so bedeutend, daß für ewige Zeiten alle Gasquellen und Sprudel damit gespeist werden können.

Die bedeutendsten Kohlensäure-Gasquellen sind die von Sondra und Salzungen an den beiden Seiten des Thüringer Waldgebirges, welche im letzten Jahrzehnt des verflossenen Jahrhunderts beim Bohren nach Kalisalzen zufällig aufgeschlossen wurden, sowie die von Herste in Westfalen.

In einem Gebirgstale zu Sondra bei Gotha wurde 1895 im mittleren Buntsandsteingebirge ein Bohrloch angesetzt und bis in die oberen Schichten des Zechsteingebirges eingetrieben. Es wurde anfangs mit Freifallmeißel gebohrt. Nachdem man mit 48 m Tiefe in feinkörnigen grauen Sandstein gelangt war, wurde mit Diamantbohrer weiter gearbeitet. Bei etwa 150 m Teufe erreichte man das Zechsteingebirge, zu oberst Rauhkalk mit vielen Gipsstreifen, dann eine fast 30 m mächtige Schicht von Anhydriden mit grauschwarzen Schieferletten und schwarzen Gipsschichten in Wechsellagerung. Als bei 191 m eine etwa 20 cm starke Schicht eines grauen scharfen Sandsteins mit schroffer Spaltung angebohrt wurde, machte sich eine schwache Ader von kohlensäurehaltigem Wasser bemerkbar. Bei 196,7 m Teufe wurde im Kalkstein mit eingesprengtem Gips

eine Spalte, oder eigentlich nur ein Sprung, im festen Gestein angebohrt. Aus derselben drang plötzlich ein Gas mit solcher Spannung in das Bohrloch, daß dadurch das schwere Bohrgestänge in die Höhe getrieben wurde.

Das Weiterbohren, welches durch das sich als Kohlensäure erweisende Gas gehindert wurde, war zwecklos geworden, da bei der Anwesenheit von Kohlensäure der Kalibergbau nicht für ausführbar gehalten wurde. Doch die Natur hatte den Unternehmern in der Kohlensäure ein wertvolles Geschenk gemacht. Um das Gas, welches unter mächtigem Getöse dem vom Gestänge befreiten Bohrloche in enormen Mengen entströmte, fest zu halten und nutzbar zu machen, suchte man die Quelle in sinnreicher Weise zu fassen und abzudichten. Es gelang dieses dadurch, daß man eine starke Rohrtour bis auf den Grund des Bohrlochs einbaute, das untere Ende siebartig durchlochte und etwas höher durch Gummiringe eine stopfbüchsenartige Dichtung gegen die glatt ausgebohrten Felsflächen bewirkte. Auf diese Weise wurde die kleine Wasserader, deren Wasser vorher mit dem Gase herausgeschleudert wurde, abgesperrt, so daß nun trockene Kohlensäure dem Bohrloche entströmte. Nachdem das herausragende Ende der Rohrtour oben durch einen gußeisernen, mit zwei guten Ventilen versehenen Kopfe abgeschlossen war, hatte man die Quelle bezwungen. Es war Alles still geworden, und kein Kohlensäuregas machte sich mehr bemerkbar. Sobald aber eins der Ventile geöffnet wurde, strömte das Gas mit einer Spannung von 15 Atm. mit solchem Getöse aus, daß das stundenweit wahrnehmbare Geräusch an der Quelle selbst mit unverstopften Ohren nicht zu ertragen war.

Die Quelle konnte nun durch eine 5800 m lange 70 mm weite Rohrleitung mit einem Fabriketablissement am Bahnhof Mechterstädt verbunden werden, um hier durch eine Reinigungs- und Verflüssigungsanlage die Kohlensäure in ein verkäufliches Fabrikat umzuwandeln.

Kurz vorher im März 1895 hatte die Kalibohrgesellschaft Bernhardshall am Lindenberge, südwestlich von Salzungen in Sachsen-Meiningen ebenfalls eine

Kohlensäure-Gasquelle beim Bohren nach Kalisalzen aufgeschlossen. In ähnlicher Weise hatte man auch hier das Bohrloch im Buntsandstein angesetzt und bei 848 m Teufe im oberen Zechstein ein Steinsalzlager angetroffen. In dem festen Salzfelsen war, wie an dem Bohrkerne zu sehen war, ein glatter Sprung, durch welchen das Gas in das Bohrloch gelangte. Das schwere Bohrgestänge wurde ebenfalls emporgehoben und gegen das Dach des Bohrturms geschleudert. Nachdem die Chlorkalziumlauge aus dem Bohrloch getrieben war, strömte das Gas unter mächtigem Geheul ins Freie.

Die Fassung der Quelle gelang in ähnlicher Weise, wie in Sondra, durch eine unten gegen die glatte Salzfläche des Bohrlochs abgedichtete, oben durch einen Kopf mit Ventilen versehene Rohrtour. In dem dicht verschlossenen Bohrloche stieg der Druck auf 33 Atm. Das Gas bestand aus Kohlensäure mit einer Beimengung von 2,71 Volumprozent, hauptsächlich aus Stickstoff bestehenden, fremden Gasen. Ein eigenartiger Geruch verriet die Verunreinigung durch Bitumen.

In Obermendig am Laacher See erbohrte Verfasser eine Gasquelle, welche 10 Stunden lang mit großer Heftigkeit soviel Kohlensäure ausströmte, als durch ein 300 mm weites Bohrloch entweichen konnte. Durch einbrechendes Grundwasser wurde alsdann diese Quelle für immer zerstört. Sie konnte durch Fortpumpen des Wassers zeitweise wieder ins Leben gerufen werden ; aber schließlich hatte sich die Wassermenge so vermehrt, daß sie durch Pumpen nicht mehr zu beseitigen war.

Bei Hönningen am Rhein machten sich in Weinbergen am Abhange des Westerwalds seit jeher Kohlensäure-Exhalationen bemerkbar. In brunnen- oder kellerartigen oben bedeckten Gruben sammelte man das aus den Gesteinsschichten hervordringende Gas und führte es durch ein in die Erde eingelegtes Bleirohr talabwärts nach dem Bahnhofe Hönningen, um es daselbst zu verdichten und zu verflüssigen. Die Kohlen-

säure dieser Gasquelle war durch wechselnde Mengen Stickstoff zuweilen bis zu 10 Volumprozent verunreinigt.

Zu den Gasquellen ist auch die mächtige Kohlensäurequelle zu Herste bei Bad-Driburg in Westfalen zu rechnen. Auf einer Wiese hatten sich seit Menschengedenken starke Gasexhalationen gezeigt, welche die Vegetation in ihrem Bereich störten. Als man ein Bohrloch in das an dieser Stelle zu Tage tretende Buntsandsteingebirge eintrieb, zeigte sich bald Kohlensäure, deren Menge mit der Tiefe sich vermehrte. Bei etwa 100 m Teufe brach eine mächtige Gasausströmung, gemischt mit etwas Wasser hervor. Die Quelle konnte wegen des zerspaltenen Gesteins nicht gefaßt werden. Das Bohrloch wurde durch ein durchlochtes 300 mm weites Kupferrohr gegen Einsturz geschützt. Die Quelle ist so reich, daß bei beständiger Ausströmung der enormen Gasmengen durch das weite Rohr sich seit Jahren keine Verminderung gezeigt hat. Das mit dem Gase herausgeschleuderte Wasser wird durch eine Wasserader in das Bohrloch geführt.

Die Verwertung der Kohlensäure der Gasquellen ist leicht ausführbar. Wenn die letzteren, wie in Sondra und Salzungen kunstgerecht gefaßt sind, so kann man das Gas durch Rohrleitungen nach beliebigen Stellen hinleiten, um es zu reinigen und zu flüssiger Kohlensäure zu verarbeiten. Die eigene Spannung ermöglicht es, das Gas ohne Pumpen meilenweit fortzuleiten.

In Hönningen floß die Kohlensäure infolge ihres größeren spezifischen Gewichts gleichsam talabwärts durch das Leitungsrohr den Kompressionspumpen zu.

In Herste konnte man wegen der mangelnden Fassung in dem zerklüfteten Gestein den ziemlich starken Gasdruck nicht ausnützen. Die Quelle trieb das mit zerstäubtem Wasser gemischte Gas in einen horizontal liegenden eisernen Kessel, woselbst sich dasselbe von der Flüssigkeit schied. Das Wasser floß kontinuierlich durch ein U-förmig gebogenes Rohr an der Unterseite ab, während die Kohlensäure durch ein genügend weites Gasrohr fortgeleitet wurde. Mit diesem war eine 1—1½ km lange, im Erdboden eingegrabene

Saugleitung verbunden, durch welche hindurch die Kohlensäure mittels Pumpen den Verflüssigungsmaschinen zugeführt wurde.

Da die Kohlensäure der Gasquellen zuweilen durch Stickstoff und die Bestandteile der atmosphärischen

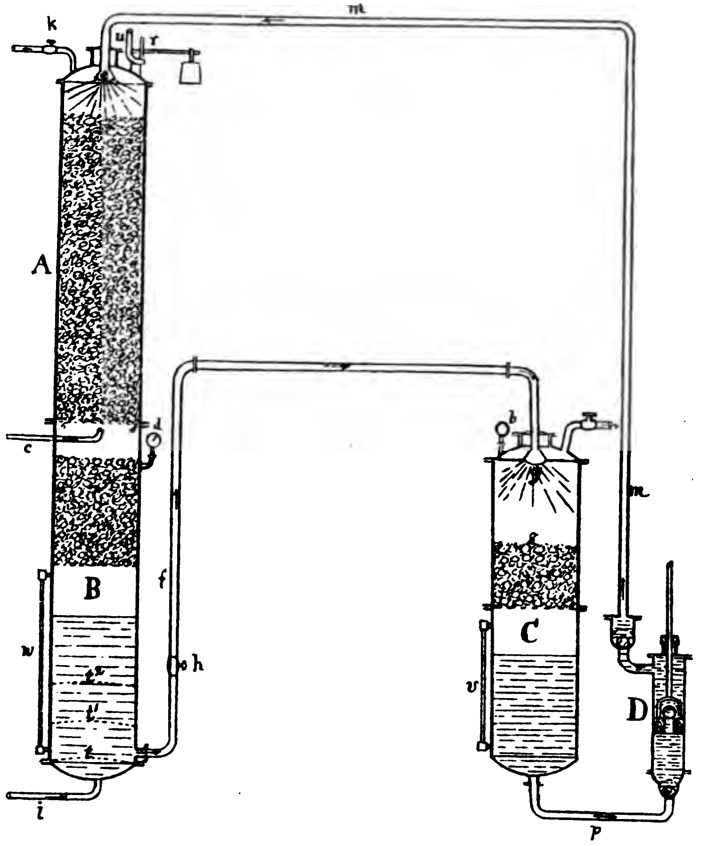


Fig. 3.

Luft, sowie durch flüchtige organische Stoffe (Bitumen), verunreinigt ist, so muß sie vor der Verflüssigung davon befreit werden. Solches geschieht am besten nach

dem Verfahren des Verfassers (D. R. P. Nr. 90.327), dem folgendes Prinzip zu Grunde liegt.

Das der Hauptmenge nach Kohlensäure enthaltende Gasgemisch wird bei erhöhtem Drucke mit Wasser in innige Berührung gebracht. Es löst sich dann die Kohlensäure und nur geringe Mengen der verunreinigenden Gase. Um letztere zu entfernen, wird die Lösung mit reiner Kohlensäure in Berührung gebracht, welche die verunreinigenden Gase aufnimmt und mit sich fortführt. Der Apparat, welcher sich im praktischen Betriebe bewährte, wird durch Fig. 3 abgebildet. Er besteht aus dem Absorber A, dem Entgaser C, der Wasserpumpe D und dem Reinigungsgefäße B.

Der Absorber A ist ein mit Koksstücken gefüllter vertikaler Zylinder, in welchem das aus c kommende, durch den Siebboden s von unten nach oben strömende Gas mit dem durch die Brause e eingeführten, auf der Kokssäule herunterrieselnden Wasser bei sehr großer Berührungsfläche zusammengebracht wird, um eine leichte und schnelle Absorption der Kohlensäure zu bewirken. Den im Absorber herrschenden Druck zeigt das Manometer d an. Die nicht absorbierten Gase läßt man kontinuierlich durch das Ventil k ausströmen. Ein Sicherheitsventil r verhindert, daß ein bestimmter Maximaldruck überschritten wird.

Das mit Kohlensäure gesättigte Wasser, welches auch noch geringe Mengen der verunreinigenden Gase aufgenommen hat, sammelt sich in dem unteren Teile B des Absorbers, woselbst seine Menge durch das Wasserstandsrohr w angezeigt wird. Dieses Reinigungsgefäß B hat folgende Einrichtung: Im unteren, mit der Flüssigkeit gefüllten Teile sind mehrere feinlöcherige Siebböden t t_1 t_2 ... eingesetzt und im oberen, von der Flüssigkeit freien Teile befindet sich eine auf einem Siebboden ruhende Koksfüllung. Wenn durch i reine Kohlensäure eingepreßt wird, so kommt sie, durch die Siebböden wiederholt in kleine Blasen zerteilt und im Innern der Koksfüllung mit der wässerigen Kohlensäurelösung in innige Berührung. Es macht sich dann das Dalton'sche Gesetz vom partiellen Druck

geltend, vermöge dessen die in der Lösung noch vorhandenen fremden Gasteile in dem Bestreben, den Raum des Gefäßes gleichmäßig auszufüllen, die Flüssigkeit verlassen, sich mit der Kohlensäure mischen und von dieser nach den Absorber fortgeführt werden.

Um etwa vorhandene, riechende organische Stoffe zu zerstören, werden in dem Absorptionswasser stark oxydierend wirkende Körper, wie Kaliumpermanganat oder Chromsäure aufgelöst.

Um aus der wässerigen Lösung die reine Kohlensäure auszuscheiden, läßt man mittels eines Ventils h oder noch besser mittels eines Schwimmerventils die Flüssigkeit aus B durch eine Brause g in den Zylinder C auf eine rauhflächige Koksfüllung spritzen. Da in C nur gewöhnlicher Druck vorhanden ist, so entweicht die Kohlensäure aus dem Wasser und gelangt durch ein Rohr unter eine Gasometerglocke. Sie kann auch durch eine Pumpe kontinuierlich abgesogen und einer Verflüssigungsmaschine zugeführt werden. Das sich unten in C sammelnde entgaste Wasser wird durch die Pumpe D im beständigen Kreislauf durch das Rohr m wieder in den Absorber gedrückt. Die Arbeitsleistung dieser Wasserpumpe wird bedingt durch die Druckdifferenz in den Gefäßen A und C.

Wenn die Quellengase im stark verdichteten Zustande direkt dem Absorber zugeführt werden können, so ist bei der Ausführung des Verfahrens nur soviel mechanische Kraft erforderlich, als die Pumpe D beansprucht. Sollen Gase gereinigt werden, welche im unverdichteten Zustande gewonnen werden, so sind dieselben erst vorher entsprechend zu komprimieren. Das Absorptionswasser ist von Zeit zu Zeit zu erneuern.*)

*) Es sei hier noch bemerkt, daß sich dieser Apparat auch zur Reinigung der Gärungskohlensäure eignet.

B. Gewinnung der Kohlensäure aus Säuerlingen.

Viel zahlreicher als die Gasquellen sind die Säuerlinge oder Sprudel, bei welchen mit Kohlensäure gesättigtes Wasser der Erdrinde entströmt. Das Wasser dieser Quellen enthält außer Kohlensäure auch noch Mineralstoffe, wie Bikarbonate, Chloride und Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und einzelner schwerer Metalle etc. in verschiedenen Mengen. Nach den besonders hervortretenden Salzen werden diese Mineralwässer als alkalische, erdige, salzhaltige, sulfatische und Eisen-Säuerlinge bezeichnet. Es gibt auch solche kohlensäurehaltige Wässer, welche an mineralischen Stoffen sehr arm sind. Diese werden einfache Säuerlinge genannt.

Der Kohlensäuregehalt ist in den Säuerlingen sehr verschieden. Während einige nicht mehr von diesem Gase enthalten, als bei gewöhnlichem Luftdruck im Wasser gelöst bleiben kann, kommen andere mehr oder weniger stark moussierend zum Vorschein, indem sich der bei gewöhnlichem Druck nicht in Lösung bleibende Gasüberschuß in Blasen ausscheidet. Diese eigentlichen Sprudelquellen pflegen in hohen Strahlen mit heftigem Gebrause ihre schäumenden Wassermengen auszuwerfen. Hierbei scheidet sich der Gasüberschuß aus und entweicht in die Luft, während das niederfallende Wasser nur noch soviel Gas behält, als es bei dem verminderten Druck zu lösen vermag.

Über die Bildung der Säuerlinge in den Gebirgsschichten kann man sich nachstehende Vorstellung machen. Die gasförmige Kohlensäure, welche das Wasser auflöst, stammt aus den vulkanischen oder sonstigen Gesteinsmassen, welche dieses Gas in verdichteter Beschaffenheit enthalten. Es sammelt sich, wie bereits bei den Gasquellen beschrieben wurde, in zahlreichen miteinander verbundenen Spalten, welche im Gestein vorhanden sind. Wenn nun Wasseradern solche Hohlräume durchfließen, welche mit dem Spaltensystem in Verbindung stehen und mit hochgespanntem Kohlen-

säuregase angefüllt sind, so löst sich dieses in dem Wasser auf. Viele solcher Wasseradern vereinigen sich zu einer Quelle, welche an geeigneter Stelle austritt, sobald ihr durch ein Bohrloch ein bequemer Weg gebahnt ist.

Das Ausfließen des mit Kohlensäure gesättigten Wassers an Stellen, wo der Grundwasserstand oft tief unter der Ausflußstelle liegt, ist in folgender Weise zu erklären. In der Wassersäule des Bohrlochs beginnt infolge der Druckverminderung oben ein Moussieren, das sich nach und nach immer mehr nach unten fortpflanzt, bis der Grund erreicht ist. Das Gemisch von Wasser und Gasblasen im Bohrloch ist aber spezifisch leichter, als das nicht moussierende Wasser, welches in den kommunizierenden Kanälen das Gleichgewicht gehalten hat. Daher muß das moussierende Wasser im Bohrloch emporsteigen und aus demselben herausfließen. Je intensiver und je tiefer das Moussieren im Bohrloch vor sich geht, umso heftiger und höher sprudelt das Gemisch von Gas und Wasser hervor. Die Sprunghöhe der Quelle wird dadurch vergrößert, daß man die das Bohrloch auskleidende Rohrtour oben mit einem konisch sich verengenden Mundstück, wie bei einem Spritzenschlauch, versieht. Man nennt dieses das „Fassen“ der Quelle.

Manche Quellen, deren Grundwasserspiegel recht tief unter der Bohrlochmündung liegen, springen unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht. Erst wenn durch Rühren oder Bewegen das Sprudeln im Bohrloch hervorgerufen worden ist, beginnt das Auswerfen. Dasselbe kann nun, namentlich nachdem die Quelle gut „gefaßt“ ist, dauernd und regelrecht vor sich gehen. Zuweilen tritt aber wieder so lange Ruhe ein, bis der Sprudel aufs Neue künstlich hervorgerufen wird.

Liegt der Grundwasserspiegel zu tief unter der Erdoberfläche, so ist das Hervorsprudeln der Quelle nicht möglich. In diesem Falle kann das mit Kohlensäure gesättigte Wasser nur durch eine Tiefbrunnen- oder Bohrlochpumpe herausgefördert werden, um die Kohlensäure zu gewinnen.

Über die geologischen Verhältnisse in den Gegenden, in welchen Kohlensäurequellen zahlreich auftreten, hat Verfasser in dieser Zeitschrift im Jahre 1895 ausführliche Mitteilungen gemacht, welche man an der bezeichneten Stelle nachlesen möge.*)

Bei der Gewinnung der Kohlensäure aus den Sprudeln und Säuerlingen sind zwei Methoden zu unterscheiden, nämlich das Auffangen der freiwillig aus der Quelle sich ausscheidenden gasförmigen Kohlensäure und das Verfahren, die bei gewöhnlichen Druck im Quellwasser aufgelöste Kohlensäure von dem Wasser zu trennen. Das aus den Sprudeln sich freiwillig entwickelnde Kohlensäuregas braucht nur durch geeignete Vorrichtungen aufgefangen und von dem Wasser ohne Luftzutritt geschieden zu werden. Solches geschieht in einfachster Weise durch die in Fig. 4 abgebildete Vorrichtung. An der Aus-

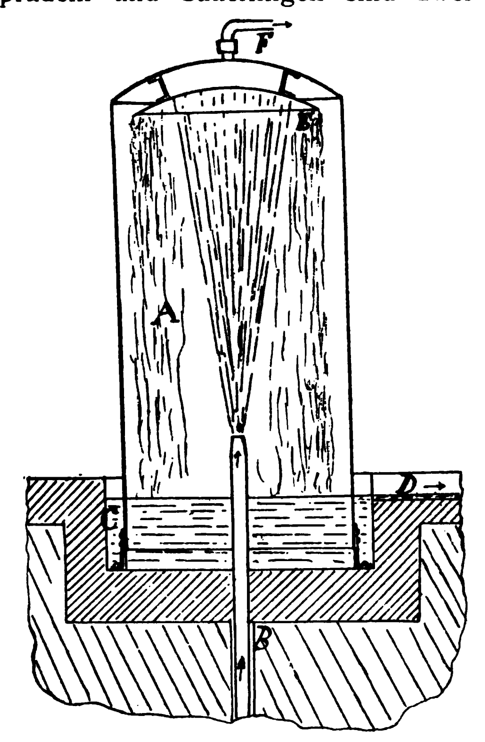


Fig. 4.

*) S. Jahrg. 1895. S. 53, 69 u. 87. „Die natürliche Kohlensäure; geologische Studie von Dr. E. L u h m a n n" und Jahrg. 1902. S. 749 der „Zeitschr. für die ges. Kohlensäure-Industrie".

flußstelle des Bohrlochs B ist im Erdboden ein rundes flaches Bassin C aus Zementmauerwerk hergestellt, in dessen Mitte das Mundstück der das Bohrloch auskleidenden Rohrtour hervorragt. Dieses mit dem Quellwasser gefüllte Reservoir hat eine Abflußrinne D. Über die Quelle ist ein aus Eisen- oder Kupferblech angefertigtes glockenförmiges Gefäß A in der Weise feststehend angebracht, daß die offene Seite nach unten gerichtet ist und der Rand 0,5—1 m tief in das Wasser eintaucht, jedoch vom Boden des Bassins noch 20—30 cm entfernt bleibt. Wenn die Glocke aus Eisen angefertigt ist, so müssen ihre Flächen mit einen guten Anstrich aus Mennige und Leinölfirnis versehen sein, um das Metall vor der auflösenden Wirkung der wässerigen Kohlensäurelösung zu schützen. Oben hat die Glocke ein Rohr F, durch welches die Kohlensäure fortgeleitet wird.

Das aus dem Bohrloch emporspringende Sprudelwasser wird gegen den Schirm E aus Kupferblech geschleudert. Das Wasser fällt in das Bassin C zurück und fließt durch die Rinne D kontinuierlich ab, während das Kohlensäuregas sich unter der hermetisch abgesperrten Glocke sammelt und durch F den Apparaten und Maschinen zugeführt wird, welche es weiter verarbeiten.

Wenn die Quelle in dieser Weise genügende Mengen Kohlensäure liefert, so läßt man die im Wasser zurückgebliebene ungenützt verloren gehen. In manchen Fällen, wenn man mehr Kohlensäure gebraucht, oder wenn man allein auf das im Wasser gelöste Gas angewiesen ist, gebraucht man besonderer Vorrichtungen, um dieses dem Wasser zu entziehen. Es haben für diesen Zweck verschiedene Apparate Anwendung gefunden.

Der Entgasungsapparat des Verfassers wird durch Fig. 5 veranschaulicht. Die Löslichkeit eines Gases hängt bekanntlich von dem Drucke ab, unter welchem dasselbe und die Flüssigkeit stehen. Wenn daher Wasser, welches unter Atmosphärendruck mit Kohlensäure gesättigt ist, einem Vakuum ausgesetzt wird, so

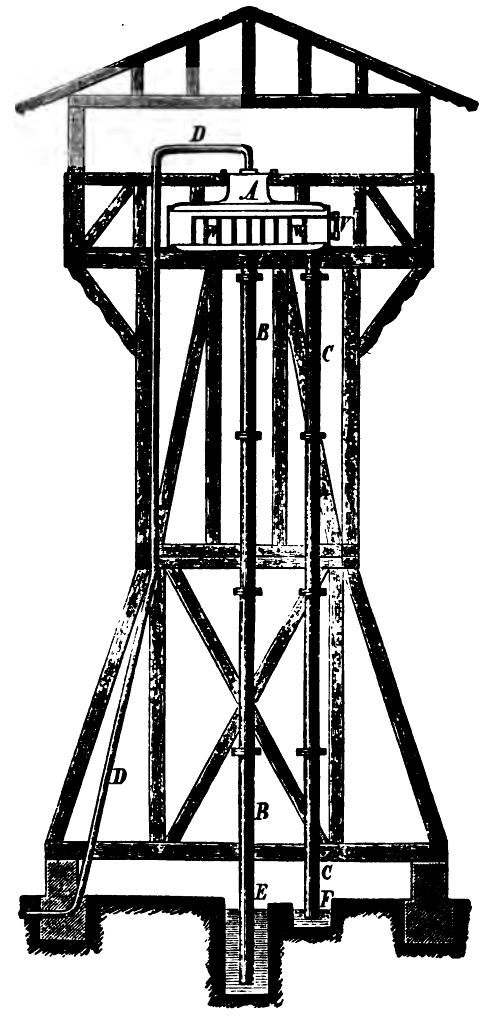


Fig. 5.

entweicht die in demselben aufgelöste Kohlensäure. Diese Erscheinung liegt dem zu beschreibenden Entgaser zu Grunde.

Auf einem turmartigen Gerüst ist in einer Höhe von etwa 7 m ein flacher eiserner Kessel A von beliebiger Form aufgestellt, an dem drei Rohrverbindungen B, C und D angebracht sind. Das Rohr B geht von der Mitte des unteren Bodens aus senkrecht nach unten und taucht einige Meter tief in das Bohrloch E hinein. Das zweite seitlich am unteren Boden einmündende vertikale Rohr C taucht mit seinem unteren Ende in eine Abflußrinne, welche etwas tiefer liegt, als der Wasserspiegel im Bohrloche.

In dem Kessel A ist durch einen Blechstreifen ein spiralförmiger, oben offener Kanal W gebildet, welcher zwischen B und C die Verbindung herstellt. Das Rohr D verbindet den Dom des Kessels A mit einer Vakuumpumpe. Wenn letztere in Bewegung gebracht worden ist, so steigt in den beiden Rohren B und C, entsprechend der Gasverdünnung in A, das Wasser empor. Nachdem es bis in den Kessel gekommen ist, bildet der ganze Apparat einen gefüllten Heber, dessen beide Schenkel durch die Rohre B und C gebildet werden, und in dessen Scheitel sich das Vakuumgefäß A befindet. Das Wasser setzt sich nun in Bewegung, steigt aus dem Bohrloch durch das Rohr B nach oben, fließt durch das Vakuumgefäß und durch das Schenkelrohr C wieder abwärts, um durch die Rinne F fortgeführt zu werden. Bereits oben im Rohre B und im Vakuumgefäße A entsteht ein lebhaftes Moussieren des durchfließenden Wassers, und die ausgeschiedene Kohlensäure wird kontinuierlich durch die Vakuumpumpe abgesogen. Das verdünnte Gas wird durch die Pumpe auf $^1/_2$ bis 1 Atm. Überdruck verdichtet und den Verflüssigungsmaschinen zugetrieben.

Von einem einfacheren Entgasungsapparate gibt Fig. 6 eine Abbildung. Das Vakuumgefäß A ist hier zylindrisch gestaltet. Es hat eine auf einem Siebboden ruhende Koksfüllung. Das Wasser aus dem Bohrloch E wird durch das Rohr B angesogen und durch eine Brause auf die Koksfüllung ausgespritzt. Nachdem es auf den rauhen Koksflächen die Kohlensäure ausgeschieden hat, sammelt es sich im unteren Raume von A, wo es kontinuierlich durch eine mit dem Rohre C verbundene Wasserpumpe fortgesogen wird. Das Vakuum in A wird durch eine mit dem Rohre D verbundene Vakuumpumpe erzeugt. Diese saugt die ausgeschiedene Kohlensäure kontinuierlich fort, verdichtet sie und befördert sie nach den Verflüssigungsmaschinen.

Die aus Säuerlingen und Sprudelquellen gewonnene Kohlensäure ist in den meisten Fällen so beschaffen, daß sie sich ohne besondere Reinigung zur Herstellung

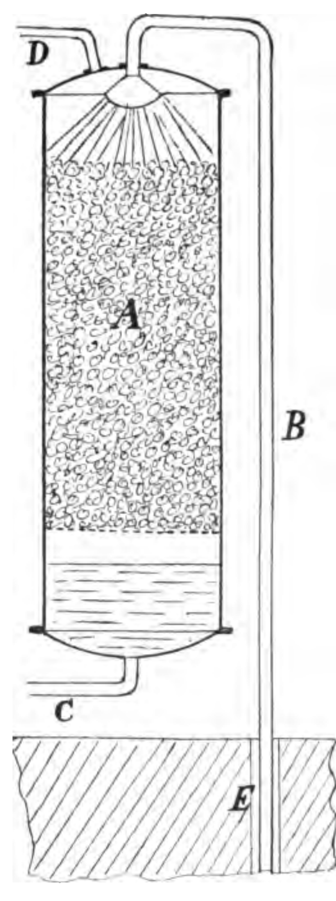


Fig. 6.

der flüssigen Kohlensäure eignet. Nachdem das Gas getrocknet ist, kann es direkt verflüssigt werden. Dieser Kohlensäure sind zwar immer geringe Mengen von Stickstoff etc. beigemischt; doch ist das Gas, wenn die Verunreinigung 1 Volumprozent nicht erheblich übersteigt, ohne Schwierigkeit in den flüssigen Zustand zu bringen. Es kommt vereinzelt vor, daß drei Volumprozent und mehr Stickstoffgas in der Kohlensäure enthalten sind. In diesem Falle ist es vorteilhaft, nach dem auf Seite 19 beschriebenen Verfahren das Gas vorher zu reinigen, weil die Verflüssigung eines derartig verunreinigten Gases schwierig und nur bei sehr hohem Druck ausführbar ist und weil das Abblasen des Stickstoffs aus der flüssigen Kohlensäure mit großem Verlust an Material verbunden ist.

Kapitel II.

Nutzbarmachung von Kohlensäure, welche als Nebenprodukt bei andern Fabrikationsbetrieben auftritt.

Bei manchen Fabrikationsbetrieben wird als Nebenprodukt gasförmige Kohlensäure erzeugt, deren Verwertung durch Reinigung und Verflüssigung in manchen Fällen möglich erscheint.

Bei der Sodafabrikation nach dem Ammoniakverfahren wird bekanntlich aus Natriumchlorid (Kochsalz) Ammoniak und Kohlensäure, bezw. aus Kochsalz und Ammoniumbikarbonat, durch Austausch der Bestandteile Ammoniumchlorid und Natriumbikarbonat erzeugt. Aus dem Natriumbikarbonat gewinnt man das Monokarbonat (Soda), dadurch, daß durch Hitze das zweite Molekül Kohlensäure ausgetrieben wird. Diese in reiner luftfreier Beschaffenheit auftretende Kohlensäure wird dem etwa 30% CO_2 enthaltenden Kalkofengase beigemischt, mit dem die Zersetzung der mit Ammoniak versetzten Kochsalzlauge bewirkt wird. Da im Kalkofen für diesen Prozeß genügende Mengen von Kohlensäure billig erzeugt werden können, so dürfte es vorteilhaft sein, die aus dem Natriumbikarbonat in reiner Beschaffenheit ausgetriebene Kohlensäure zu verflüssigen und in den Handel zu bringen.

Manche Natronsalze werden aus dem Natriumkarbonat in der Weise erzeugt, daß man eine Lösung der letzteren mit einer Säure versetzt, welche die Kohlensäure austreibt und mit dem Natron das betreffende Salz bildet. So stellt man Borax (Natriumborat) dadurch

her, daß man eine Sodalösung so lange mit toskanischer Borsäure versetzt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben und die Lösung neutralisiert ist. In derselben Weise können auch die Alkalisalze der organischen Säuren hergestellt werden.

Die ausgetriebene Kohlensäure ist rein und luftfrei. Wenn genügende Mengen davon zur Verfügung stehen, so kann das Material zur Fabrikation von flüssiger Kohlensäure Verwendung finden.

Wenn konzentrierte Schwefelsäure mit Holzkohle gemischt in einem geschlossenen Gefäße erhitzt wird, so entstehen durch Zersetzung der Materialien die beiden Gase Kohlensäure und schweflige Säure nach folgender Gleichung:

$$2H_2SO_4 + C = 2SO_2 + CO_2 + 2H_2O.$$

Wenn man das Gasgemisch durch eine Sodalösung leitet, so entsteht schwefligsaures Natrium (Antichlor), während die Kohlensäure des Natriumkarbonats ausgetrieben wird und sich mit der Kohlensäure vereint, welche vorher mit der schwefligen Säure gemischt war.

Will man die schweflige Säure von der Kohlensäure trennen und jedes der beiden Gase für sich gewinnen und verflüssigen, so kann man warmes Wasser von etwa 37° C als Trennungsmittel benutzen. Dasselbe vermag noch größere Mengen von schwefliger Säure zu absorbieren, während es Kohlensäure bei dieser Temperatur nicht mehr auflöst.

Das bei der Salpetersäure-Fabrikation abfallende Sulfat hat einen großen Überschuß von Schwefelsäure, der bei der Verwendung dieses Nebenprodukts zur Glasfabrikation und zu anderen Zwecken wertlos und lästig ist. Wenn das gepulverte Material mit gemahlenem Kohlenstoff (Holzkohle, Koks) im richtigen Verhältnis gemischt und bis zu beginnender Rotglut in geschlossenen Behältern erhitzt wird, so entweichen ebenfalls die beiden Gase schweflige Säure und Kohlensäure, während in der Retorte neutrales Natriumsulfat zurückbleibt.

Die Verwertung der Gärungskohlensäure.

Die bei der alkoholischen Gärung entstehende Kohlensäure ist ein massenhaft auftretendes Nebenprodukt, das bisher fast ganz unbenutzt verloren ging. Die Verwertung war aus folgenden Gründen nicht möglich. Man konnte das Gas nicht ganz von dem üblen Fuselgeruch befreien und deshalb zu den meisten Zwecken nicht verwenden. In den Fabrikationen, bei denen Gärungskohlensäure abfällt, ist der Betrieb sehr ungleichmäßig und dauert in vielen Fällen nur wenige Monate im Jahre. Wenn man diese Kohlensäure auch in genügend reiner und geruchfreier Beschaffenheit zu gewinnen und zu verflüssigen vermocht hätte, so würde doch eine vorteilhafte Verwertung aus dem Grunde unmöglich gewesen sein, weil man in den wenigen Betriebsmonaten das Fabrikat in Stahlflaschen hätte aufstapeln müssen,. von denen jede durchschnittlich nur einmal im Jahre zur Füllung gelangt wäre. Die Anschaffung, Verzinsung und Amortisation des erforderlichen großen Kapitals für Stahlflaschen würde einen Gewinn unmöglich machen. Daher blieben auch alle Versuche, die Gärungskohlensäure zu verflüssigen und in den Handel zu bringen, bisher erfolglos.

Im nachstehenden sollen die bisherigen Bestrebungen zur Verwertung der Gärungskohlensäure erwähnt und neue Vorschläge zur Erreichung dieses Zieles gemacht werden.

Bisher hat man sich hauptsächlich bemüht, Methoden und Einrichtungen für die möglichst luftfreie Abscheidung der Kohlensäure aus den Gärbottichen zu finden, damit dieselbe nach genügender Reinigung direkt durch Kompression und Abkühlung verflüssigt und in die Stahlflaschen gebracht werden kann.

Der zunächst liegende Gedanke war der, über die Gärbottiche in die Gärflüssigkeit eintauchende Gasometerglocken zu stülpen und unter diesen das Gas zur Weiterbeförderung nach den Reinigungsapparaten und den Verflüssigungsmaschinen aufzufangen. Die Glocken waren beweglich und hingen

an Ketten, welche über Rollen liefen, und durch Gewichte an den freien Enden der Ketten wurden die Glocken im Gleichgewicht gehalten. Durch von der höchsten Stelle der Glocke ausgehende Gummischläuche wurde die Gärungskohlensäure in ein gemeinschaftliches Fallrohr geführt und durch letzteres unter eine größere Gasometerglocke geleitet.

Statt der beweglichen Bottichverschlüsse brachte man auch feststehende Deckel in zweierlei Weise zur Verwendung. Am oberen Rande jedes einzelnen Gärbottichs war kreisförmig eine oben offene Rinne angebracht, in welche der untere Rand eines flachen, glockenförmigen Deckels eintauchte. Durch eine Absperrflüssigkeit (Wasser) war hermetischer Verschluß hergestellt. Durch von den Deckeln ausgehende Rohre wurde die Kohlensäure abgeleitet.

Anstatt der vorstehend beschriebenen Vorrichtung brachte man auch flache, scheibenförmige Deckel zur Anwendung, welche dichtschließend auf den oberen Rändern der Bottiche durch Schrauben befestigt wurden.

In der Mitte der neunziger Jahre des verflossenen Jahrhunderts kamen schon die beschriebenen Vorrichtungen in amerikanischen Brauereien zur Verwendung, um die zum Karbonisieren des Ruhbieres erforderliche Kohlensäure zu gewinnen.

Karl Michel (s. Zeitung für d. g. Brauw. 22, S. 453/51, 1899) machte den Vorschlag, die Gärbottiche durch Deckel auch dicht zu schließen und das Gas durch Vakuumpumpen abzusaugen und weiter zu befördern. Da man aber bei der eigentlichen Vakuumgärung zur Beförderung des Gärprozesses atmosphärische Luft in Blasen durch die Gärflüssigkeit saugt, so fällt die Kohlensäure so unrein aus, daß ihre Verflüssigung nicht mehr möglich ist.

Alois Grauaug, in Verbindung mit der verkrachten Aktiengesellschaft für Trebertrocknung in Kassel, entnahm 1899 (Nr. 14150) in England und 1901 auch in Deutschland Patente für ein Verfahren

und einen Apparat zur Beschleunigung der Gärung und der gleichzeitigen Gewinnung reiner Kohlensäure.*)

Der dabei zur Verwendung kommende Apparat wird durch Fig. 7 dargestellt. In dem Gärbottiche ist der Sammler a in die Gärflüssigkeit eingetaucht. Dieser Sammler besitzt an seinem Umfange jalousieartige, fischschuppen- oder dachförmig gedeckte Öffnungen oder Rohre, derartig geformt und geneigt (Fig. 7a), daß an denselben die außer- oder innerhalb des Sammlers sich bildende, andere Produkte an sich reißende Kohlensäure nach dem Innern des Sammlers geführt wird. Mit diesem ist außerhalb des Bottichs eine kleine Gasometerglocke (Rezipient) c verbunden, in dem die Kohlensäure gesammelt wird und aus dem der Kompressor sie sich selbst heranholt. Das Dampf-

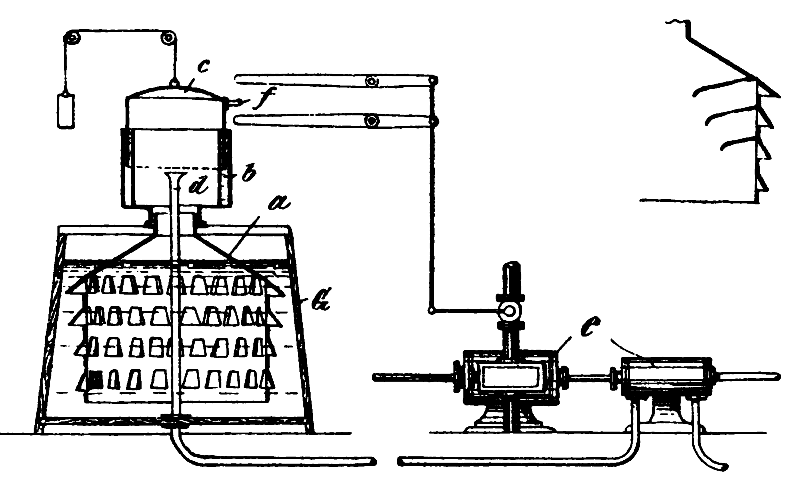


Fig. 7 u. 7a.

ventil des Motors wird, wie aus der Skizze zu ersehen ist, durch die Glocke des Rezipienten reguliert. In dem Patente wird ein Verfahren zur Gewinnung

*) Zeitschrift für die ges. Kohlensäure-Industrie 1901, S. 533; 1902, S. 317.

möglichst luftfreier Gärungskohlensäure, sowie der von ihr mitgerissenen flüchtigen Nebenprodukte beansprucht, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Kohlensäure aus mehreren Schichten innerhalb des Gärungsguts abgeleitet wird. Am Apparat wird der eigenartig konstruierte Sammler bei der Ausführung des Verfahrens als neu beansprucht.

Der Grauaug'sche Apparat ist also im wesentlichen nur ein in das Gärgut eingetauchter Trichter, in Verbindung mit einem aus der Flüssigkeit hervorragenden Rezipienten.

Den Braumeistern und Brautechnikern ist jeder Verschluß der Gärgefäße, welchen die erwähnten Verfahren und Einrichtungen erfordern, unbequem und unerwünscht, weil sie dabei die Gärung nicht in gewohnter Weise überwachen können. Daher hat man auch vorgeschlagen, die Kohlensäure, welche ja spezifisch schwerer als Luft ist, aus den Gärbottichen in folgender Weise abfließen zu lassen. In den etwa zu drei Vierteln ihres Raumes mit Gärgut gefüllten Gefäßen sammelt sich die Kohlensäure zunächst in dem leeren oberen Raume. Wenn nun in diesen seitlich durch die Faßdauben geführte Rohrleitungen einmünden, so kann durch diese die Kohlensäure in tiefer liegende Räume abfließen. Es ist aber leicht einzusehen, daß die in dieser Weise gesammelte Gärungskohlensäure sich, je nach der dabei ausgeübten Sorgfalt, mit mehr oder weniger atmosphärischer Luft mischen muß und zur Verflüssigung nicht geeignet ist. Absolut luftfrei ist auch die mit Hilfe der früher beschriebenen Methoden aus den Gärgefäßen gesammelte Kohlensäure nicht. Die daraus hergestellte flüßige Kohlensäure kann daher nie chemisch rein ausfallen.

Um die Gärungskohlensäure von ihrem Luftgehalt zu befreien, können physikalische und chemische Reinigungsverfahren in Anwendung gebracht werden. Von den ersteren hat sich eine Methode des Verfassers (D. R. P. Nr. 90327) praktisch bewährt. Dieselbe verursacht auch keine zu hohen Fabrikationskosten.

Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß das zu reinigende Gas zuerst bei erhöhtem Drucke in geeigneten Absorbern in Wasser gelöst wird, dem nötigenfalls solche Chemikalien zugesetzt sind, welche organische Stoffe zerstören. Um dann die durch das Wasser neben der Kohlensäure in geringen Mengen noch aufgenommenen fremden Gase (Luftbestandteile) zu entfernen, wird durch die Lösung reine gasförmige Kohlensäure getrieben. Das Verfahren basiert auf dem Henry-Dalton'schen Gesetz vom partiellen Drucke, welches einesteils für die Löslichkeit der einzelnen Gase des Gemisches maßgebend ist und welches sich auch beim Durchblasen der reinen Kohlensäure durch die wässerige Lösung geltend macht. Die kleinen Mengen der aufgelösten fremden Gase verlassen in dem Bestreben, den Raum des Gefäßes gleichmäßig auszufüllen, die Flüssigkeit und mischen sich mit der durchgetriebenen Kohlensäure. Im Wasser aufgelöste, kräftig oxydierende Substanzen zerstören die in der Gärungskohlensäure enthaltenen riechenden organischen Stoffe.

Das Verfahren wird in folgender Weise ausgeführt: Die zu reinigende Kohlensäure wird durch einen Kompressor mit 5—10 Atm. verdichtet und in einem Absorber (Kokssäule) bei diesem Druck in Wasser gelöst. Die nicht absorbierten Luftbestandteile läßt man ins Freie entweichen. Das mit Kohlensäure gesättigte Wasser, das auch noch geringe Mengen der verunreinigenden Gase aufgenommen hat, sammelt sich im Wasserraum unten im Absorber. Bei inniger Berührung mit reiner Kohlensäure entweichen auch die Luftteile noch aus der wässerigen Lösung Wenn nun letztere in einen Behälter gespritzt wird, in dem ein niedriger Druck herrscht, so entweicht die reine Kohlensäure aus dem Wasser, welches durch eine Druckpumpe immer wieder oben in den Absorber gepreßt wird.

In derselben Weise, wie man die in den Koks-Verbrennungsgasen, sowie die in den Kalkofengasen enthaltene Kohlensäure durch in Wasser gelöste Chemikalien, alkalische Monokarbonate, absorbieren lassen

kann, läßt sich auch die Gärungskohlensäure an diese chemischen Stoffe binden und durch die Siedehitze in reiner Beschaffenheit wieder davon trennen. Nach diesem Verfahren scheint durch H. Meeûs in Wyneghem bei Antwerpen zuerst Gärungskohlensäure gereinigt zu sein. Diese Methode erweist sich nicht vorteilhaft. Man kann ebenso billig ganz reine, geruchlose Kohlensäure jederzeit und in beliebigen Mengen nach dem „Koksverfahren" erzeugen. Die Verwertung des Brauerei-Nebenprodukts ist daher zwecklos, unvorteilhaft und im Brauereibetriebe unbequem.

Um die Gärungskohlensäure von dem Fuselgeruche zu befreien, wurde bisher das Gas mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt und in Skrubbern mit Wasser gewaschen. Doch scheint diese Methode ein absolut geruchfreies Produkt auch nicht geliefert zu haben.

Das größte Hindernis bei der Verwertung der Gärungskohlensäure ist in der Unregelmäßigkeit der betreffenden Betriebe zu suchen. Die Brennereibetriebe, welche sehr bedeutende Mengen Kohlensäure erzeugen, sind nur in wenigen Monaten des Jahres in Tätigkeit. Auch die Brauereien, welche meistens nur geringere Mengen dieses Nebenprodukts zur Verfügung haben, arbeiten nicht ganz regelmäßig. Wenn es gelänge die hauptsächlich in Betracht kommende Kohlensäure der großen Brennereien zu reinigen, so müßte die ganze Jahresproduktion in kurzer Zeit fertig gestellt und in die Stahlflaschen gebracht werden. Es wäre dazu eine Anlage erforderlich, welche dreimal so groß als gewöhnlich sein müßte und kämen die Flaschen im Jahre nur einmal zur Füllung. Das Kapital für diese Behälter würde dadurch ein enorm großes werden, so daß die Verzinsung desselben und die Abschreibungen einen Gewinn ganz unmöglich machen würden.

Unter diesen Verhältnissen ist die Verwertung der Gärungskohlensäure nur möglich, wenn zur Vermeidung eines übermäßig großen Flaschenparks die in den großen Brennereien abfallende Kohlensäure sofort nach ihrer Entstehung auf chemischem Wege an eine

trockene, leicht aufzubewahrende Substanz gebunden werden kann, um sie jederzeit und in beliebigen Mengen im Laufe des ganzen Betriebsjahres in geeigneten Apparaten durch mäßiges Erhitzen in reiner Beschaffenheit davon abtrennen zu können. Das reine geruchlose Kohlensäuregas kann dann nach Bedarf hergestellt, verflüssigt und in die Stahlflaschen gebracht werden. Die Beseitigung des Fuselgeruchs der aus dem festen Körper frei gemachten Kohlensäure ist viel leichter zu bewirken.

Im nachstehenden soll ein vom Verfasser herrührendes Verfahren zur Herstellung reiner Kohlensäure aus dem Gärungsgase im regelmäßigen Jahresbetriebe beschrieben werden. Zur Bildung der Kohlensäure eignet sich für den beabsichtigten Zweck nur eins der sogenannten Trockenverfahren, welchen nachstehender chemischer Prozeß zu Grunde liegt.

Die gasförmige Kohlensäure wird vom Natriumkarbonat (kalzinierter Soda) im pulverförmigen lockeren Zustande leicht gebunden, wenn das zur Bikarbonatbildung erforderliche Wasser zugegen ist. Aus je 1 Mol. Natriumkarbonat, Wasser und Kohlensäure bilden sich 2 Mol. Natriumbikarbonat:

$$\underset{(106)}{Na_2CO_3} + \underset{(18)}{H_2O} + \underset{(44)}{CO_2} = \underset{(168)}{2NaHCO_3}$$

Das Wasser kann mit dem Sodapulver in flüssiger Form oder auch mit der gasförmigen Kohlensäure als Dampf gemischt sein. Der Prozeß geht leicht von statten, wenn die Materialien durch mechanische Vorrichtungen innig gemischt werden. Auf 100 Teile Kohlensäure sind theoretisch 241 Teile chemisch reines Karbonat, also rund etwa 250 Teile kalzinierte Soda von 98% zu rechnen.

Da die Kohlensäure direkt nach der Abscheidung aus den Gärgefäßen an das Karbonat gebunden wird, so braucht sie nicht ganz luftfrei zu sein. Sie kann daher oben aus offenen Bottichen in der oben angedeuteten Weise durch Fallrohre abfließen und dem Karbonat zugeführt werden, damit den Brennerei- oder

Brauereibetrieben durchaus keine Störungen und Belästigungen entstehen.

Die Bikarbonatbildung erfolgt in Behältern, in denen das feinpulverige, lockere Monokarbonat in dünnen Schichten ausgebreitet ist oder beständig mechanisch aufgerührt wird, damit immer neue Berührungsflächen für die Kohlensäure entstehen. Es sollen hier zuvor die für diesen Zweck konstruierten Apparate erwähnt werden.

Nach Gaskell und Hurter läßt man in einem drehbaren Zylinder mit hohlen Zapfen gleichzeitig Wasserdampf und Kohlensäure auf lockeres Natriumkarbonat einwirken. Vorher treten Kohlensäure und Wasserdampf gleichzeitig in einen Mischzylinder und verlassen denselben mit einer Temperatur von 82° C, wobei das Gemisch nahezu aus gleichen Raumteilen der beiden Komponenten besteht, um in den Absorptionszylinder zu treten. Zum Schluß läßt man trockene Kohlensäure durch den Apparat streichen, um die Sättigung zu vollenden. Für die bessere Ausnutzung der Kohlensäure sind mehrere Zylinder zu einer Batterie vereinigt, so daß jeder ausgeschaltet werden kann und stets der am weitesten in der Bikarbonatbildung vorgeschrittene die stärkste Kohlensäure empfängt.

W. Raydt hat einen Apparat konstruiert,*) in dem das in dünnen Schichten ausgebreitete Monokarbonat zuerst mit der nötigen Menge Wasser befeuchtet und dann mit der durchströmenden Kohlensäure in Berührung gebracht wird. In demselben Apparate soll dann das entstandene Bikarbonat durch Dampf in Spiralrohren soweit erhitzt werden, daß die Kohlensäure wieder ausgetrieben wird. Anstatt das Wasser in flüssiger Form mit dem Karbonat zu mischen, führt Raydt dasselbe nach einem späteren Vorschlage auch in Dampfform in den Apparat.

Die Bikarbonatbildung aus Monokarbonat und Kohlensäure unter Zuführung des nötigen Konstitutionswassers in flüssiger oder dampfförmiger Beschaffenheit

---

*) Zeitschrift für die ges. Kohlensäure-Industrie 1897, S. 169; 1898, S. 413.

ist ein seit langer Zeit bekannter chemischer Prozeß, der in Lehrbüchern wiederholt beschrieben ist. Die Apparate von Gaskell und Hurter, sowie von Raydt sind eigentlich nur Ausführungsformen jenes Verfahrens. Für die Nutzbarmachung der Gärungskohlensäure dürfte nur der Apparat von Gaskell und Hurter verwendbar sein, obwohl ihn gewisse Mängel für den gedachten Zweck auch nicht recht tauglich erscheinen lassen. Er wurde zur Herstellung von Bikarbonat aus Ammoniaksode in Vorschlag gebracht. Zur Fixierung der Gärungskohlensäure eignet sich besser der nachstehend beschriebene Apparat.

Da die Gärungskohlensäure, wie bereits erwähnt wurde, in den hauptsächlich in Frage kommenden Betrieben nur periodisch gewonnen wird, der Verkauf der daraus zu erzeugenden flüssigen Kohlensäure dagegen ziemlich gleichmäßig das ganze Jahr hindurch vor sich geht, so muß die Kohlensäure, im trocknen Natriumbikarbonat gebunden, aufgestapelt werden.. Aus diesem Vorrat wird dann nach Bedarf entnommen. Daraus folgt, daß zur Herstellung der Kohlensäure aus dem Bikarbonat durch Erhitzen besondere Apparate erforderlich sind, und daß der Raydt'sche, welcher sowohl zur Bikarbonatbildung als auch zur Kohlensäuregewinnung dienen soll, zu jenem Zwecke nicht geeignet ist. Das Austreiben der Kohlensäure aus dem Bikarbonat geschieht besser in der Weise, daß das Material in Retorten, nach Art der zur Leuchtgasbereitung dienenden, oder in sonstigen Apparaten durch direktes Feuer oder durch Wasserdampf erhitzt wird, um die aufgenommene Kohlensäure in luftfreier Beschaffenheit aus dem Bikarbonat, unter Rückbildung des Monokarbonats, wieder auszutreiben. Die letzten Spuren der Bikarbonat-Kohlensäure, welche erst bei Glühhitze entweichen, läßt man in dem Material, welches immer wieder zu demselben Zweck verwendet wird. Wir werden später einen Bikarbonatofen beschreiben, mit dem auch eine Vorrichtung zum Beseitigen des der Gärungskohlensäure anhaftenden Geruchs verbunden ist.

Wir wollen nun eine durch Fig. 8 skizzierte Anlage beschreiben, welche wir zur Verwertung der Gärungskohlensäure in der von uns geplanten Weise für geeignet halten.

In einem Gebäude werden vier genügend große Räume A, B, C und D, von denen A über D, B über C liegt, in folgender Weise verwendet. In A befindet sich ein großer Vorrat von kalzinierter Soda (98% Ammoniaksoda), welcher für ein ganzes Jahr ausreicht. B ist der Gärraum einer Brennerei oder Brauerei, C ein Lagerraum für Natrium-Bikarbonat, groß genug, um die in A vorhandene Soda, nachdem sie in Bikarbonat umgewandelt ist, in sich aufzunehmen. D enthält eine Anlage zur Gewinnung von chemisch reiner Kohlensäure aus dem Bikarbonat und die Verflüssigungsmaschinen.

Es muß dafür gesorgt werden, daß die in A lagernde kalzinierte Soda, bevor sie Verwendung findet, ein lockeres Pulver bildet. Sind durch Lagerung oder aus anderen Gründen Klumpen entstanden, so muß diese Masse durch Zerkleinerungs-Vorrichtungen, welche für den Zweck geeignet sind, wieder in ein gleichmäßig feines Pulver verwandelt werden. Durch eine Öffnung t im Fußboden kann mit Hilfe von maschinellen Vorrichtungen die Soda in beliebigen, aber gleichmäßigen Mengen in einen Absorber a a_1 geführt werden, woselbst die Umwandlung des Monokarbonats in Bikarbonat durch die im Gärraum B erzeugte Kohlensäure vor sich geht.

In dem Raume B sind Gärgefäße aufgestellt, aus deren Inhalt durch alkoholische Gärung in zahlreichen Blasen gasförmige Kohlensäure sich entwickelt. Das sich oberhalb der Flüssigkeit nach dem Verdrängen der Luft ansammelnde Kohlensäuregas wird durch die seitlich angebrachte Rohre r_1, r_2, r_3 ... in ein gemeinschaftliches Sammelrohr s geführt. Da die Kohlensäure ein größeres spezifisches Gewicht hat, als atmosphärische Luft, so fließt sie kontinuierlich durch diese Rohrverbindungen ab und strömt in das rechte Ende des Absorbers a a_1, in dem sie auf dem Wege von

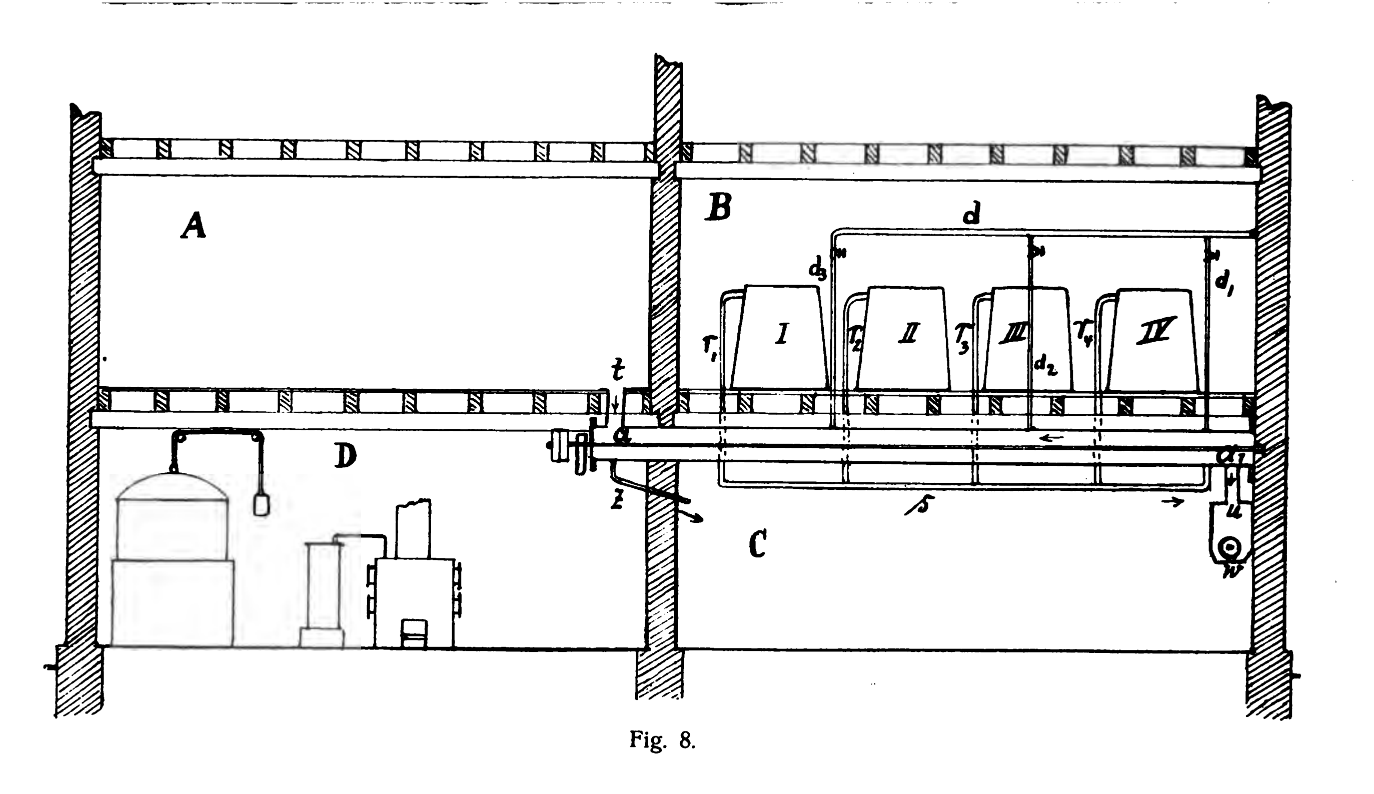


Fig. 8.

rechts nach links von dem ihr entgegen geführten Monokarbonat gebunden wird. Ein etwa nicht zur Absorption gelangter Rest, kann durch Z fortgeleitet, oder auch auf den Boden des Raumes C geführt werden, um daselbst das dort lagernde Bikarbonat in eine Gasschicht einzuhüllen und nötigenfalls die Bikarbonatbildung zu vollenden, falls solche im Absorber noch nicht vollkommen erfolgt sein sollte.

In dem Raume C ist unterhalb der Decke der Absorber a a_1, von dem nötigenfalls mehrere Exemplare neben einander angeordnet sind, angebracht. Derselbe besteht aus einem zylindrischen Gefäße, welches mit einer rotierenden Rührvorrichtung innen ausgerüstet ist. An einer unterhalb der Mitte parallel mit der Axenlinie liegenden Welle, welche durch Riemscheiben in drehende Bewegung gebracht werden kann, sind zahlreiche Mischflügel angesetzt, welche bei der Drehung die in den Zylinder durch t eingeführte Soda beständig umrühren und langsam von einem Ende bis zum andern weiter schieben. Durch die etwas schräg gestellten Mischflügel wird das Weiterschieben der Masse im Zylinder bewirkt. d ist ein Dampfrohr, welches durch mehrere Zweigrohre d_1, d_2, d_3... mit dem Absorber a a_1 verbunden ist. Durch dieselben kann mittels genau zu regulierender Ventile an verschiedenen Stellen soviel Wasserdampf in den Absorber eingeführt und mit der aus s einströmenden Kohlensäure gemischt werden, als zur Bikarbonatbildung erforderlich ist. In dem Apparate a a_1, in welchem die (in unserer Skizze) von links nach rechts sich bewegende Soda und die von rechts nach links strömende Kohlensäure bei fortwährend veränderten Berührungsflächen in innigste Berührung gebracht werden, geht die Bikarbonatbildung in energischer Weise vor sich.

Bei dem Verfahren von Gaskell und Hurter ist es fehlerhaft, daß das Gemisch von Wasserdampf und Kohlensäure mit einer Temperatur von 82° in den Absorber einströmt. Bei dieser Hitze ist keine Bikarbonatbildung möglich; letztere kann erst beginnen an der Stelle des Apparats, wo sich das Gasgemisch unter

40° abgekühlt hat. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn die Kohlensäure mit nur soviel Wasserdampf in den Absorber eintritt, daß die Temperatur unter 40° bleibt, und wenn das chemisch zu bindende Wasser an mehreren Stellen des Absorbers durch neue Dampfeinströmung immer wieder ergänzt wird. Die Bikarbonatbildung geht bei etwas erhöhter Temperatur von 30—40° C am besten vor sich.

Das fertige Bikarbonat wird kontinuierlich durch die Öffnung u in einen Behälter w geschoben und durch Schnecken oder sonstige geeignete Streuvorrichtung in dem Raume C verteilt, auf dessen Boden es sich schichtenweise lagert und von der darüber befindlichen freien Kohlensäure die Nacht hindurch eventuell noch so viel absorbiert, bis vollkommene Sättigung erfolgt ist.

Diese Trennung der Bikarbonatbildung in zwei Operationen, nämlich erstens in dem Absorber a a_1 mit Hilfe von mechanischer Mischung der sich chemisch verbindenden Stoffe und zweitens in dem Raume C, woselbst nicht allein zur Betriebszeit, sondern auch in der Zeit der Ruhe, besonders nachts, auf das in dünner Schicht lose auf dem Boden liegende Karbonat die darüber lagernde Kohlensäure einwirkt und vollkommen gesättigtes Bikarbonat erzeugt, bietet vor den bisher in Anwendung gekommenen Methoden einen zweiten wesentlichen Vorzug.

Der Lagerraum C für das Bikarbonat muß so groß sein, daß er etwa drei Viertel der Jahresproduktion in sich aufnehmen kann.

Es würde sich vielleicht empfehlen, das so erzeugte Natriumbikarbonat, anstatt es selbst zu verarbeiten, den Kohlensäurefabriken zu überlassen und das regenerierte Monokarbonat zurückzunehmen. Wenn die Brennerei bezw. Brauerei selbst flüssige Kohlensäure aus dem Material erzeugen will, so kann solches in dem Raume D erfolgen, in welchem diese Fabrikation das ganze Jahr hindurch ziemlich regelmäßig, dem Absatz angemessen, vor sich gehen kann.

Zum Austreiben der lose gebundenen Bikarbonat-Kohlensäure wird das Material in Retorten oder sonstigen geeigneten Gefäßen durch direkte Feuerung oder durch Wasserdampf über 100° erhitzt. Mit der Kohlensäure wird auch das Konstitutionswasser in Dampfform ausgetrieben, so daß ein Gemisch von 44 Teilen Kohlensäure und 18 Teilen Wasserdampf entsteht. Um trockene Kohlensäure zu erhalten, muß der Wasserdampf durch Abkühlung kondensiert werden.

Ein zur Erzeugung reiner geruchloser Kohlensäure aus dem mit Gärungsgasen hergestellten Bikarbonat geeigneter Apparat kann in folgender Weise eingerichtet sein. In einem Ofen (Fig. 9) sind drei Retorten, a, b und c so eingemauert, daß von außen das zu erhitzende Material hineingefüllt und auch später wieder herausgenommen werden kann, sobald die Verschlußdeckel geöffnet sind. Die Feuergase der unten befindlichen Feuerung berühren zuerst die durch feuerfeste Untermauerung geschützte Retorte a und dann nach einander die Retorten c und b. In den letzteren beiden wird Natriumbikarbonat zum Austreiben des zweiten Kohlensäure-Moleküls erhitzt, während in der unteren Retorte a die in b und c erzeugte und von den Wasserdämpfen befreite Kohlensäure bis zur dunklen Rotglut erhitzt werden kann. Das Rohrsystem d e dient zum Vorwärmen dieser Kohlensäure, bevor sie in die Retorte a eintritt. In dem Schlangenrohre des Kondensators f wird die Kohlensäure auf dem Wege von den Retorten b und c nach dem Rohrsysteme d e von dem beigemischten Wasserdampfe befreit. Durch das zylindrische, oben offene Gefäß fließt Kühlwaser, welches die Kondensation des Wasserdampfs aus der, die Rohrspirale passierenden Kohlensäure bewirkt. Das Kondenswasser wird mittels eines Wasserabscheiders nach außen abgeführt.

Mit dem Apparate wird in folgender Weise gearbeitet: Nachdem die Retorte a mit einer in der Hitze oxydierend wirkenden Substanz, z. B. Baryumsuperoxyd, Kupferoxyd etc., die Retorten b und c mit Bikarbonat gefüllt und dicht verschlossen sind, wird

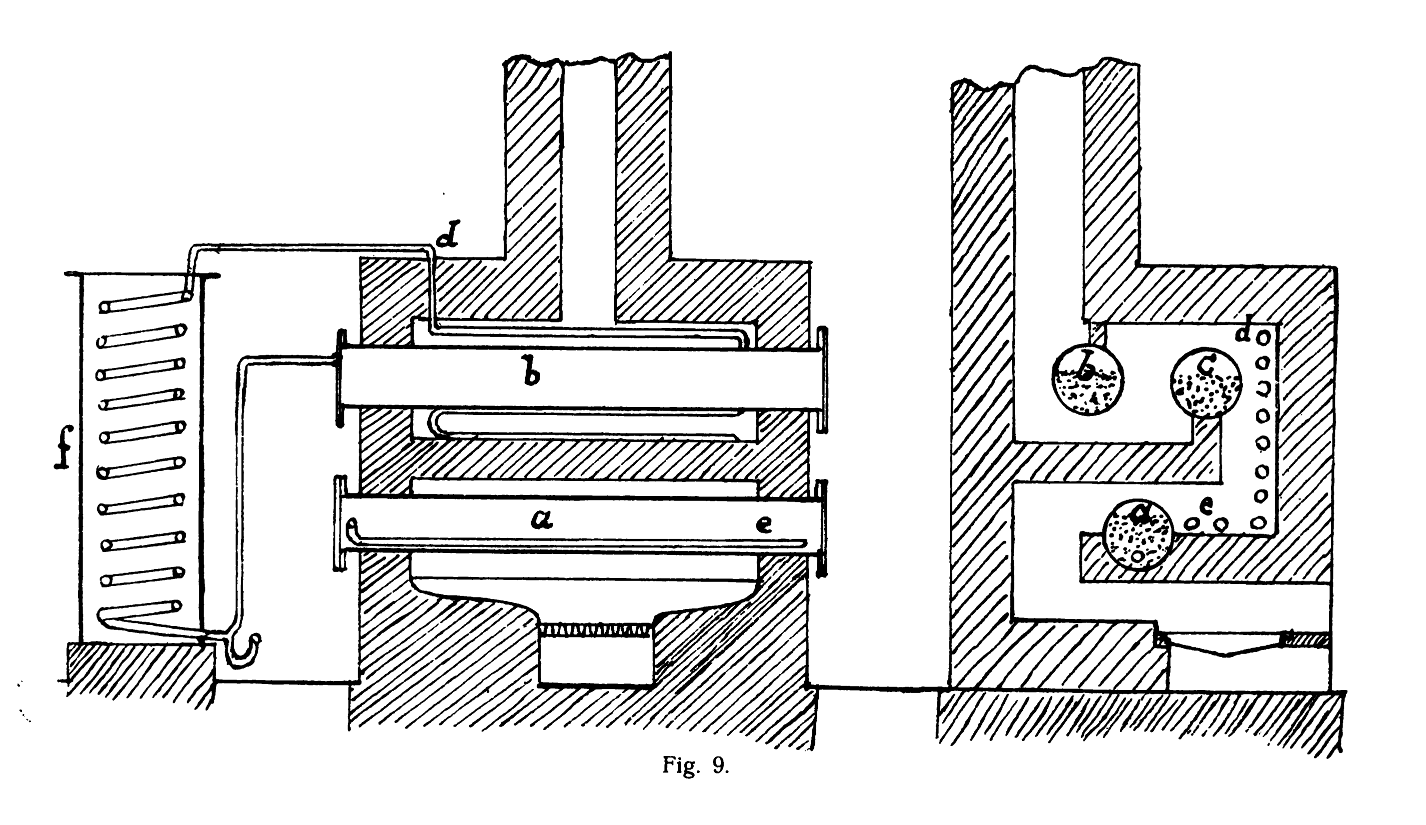


Fig. 9.

auf der Ofenroste Feuer entzündet und unterhalten. Bei genügender Hitze entwickelt sich dann in b und c ein Gemenge von Kohlensäure und Wasserdampf,

$$(2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O),$$

welches zuerst durch den Kondensator f geführt wird. Der Wasserdampf wird daselbst kondensiert und ausgeschieden, während die Kohlensäure nach dem Rohrsysteme d e weiter geleitet wird, um vorgewärmt zu werden. Das Gas tritt dann aus d e ziemlich heiß in ein am Boden der Retorte a liegendes Rohrende, aus dem es durch viele, nach unten gerichtete feine Durchbohrungen in die Retorte einströmt. Hier wird es auf solche Temperatur gebracht, daß die noch vorhandenen letzten Spuren der riechenden organischen Stoffe durch die oxydierende Substanz, mit der die Retorte angefüllt ist, zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Das auf diese Weise geruchlos gewordene, luftfreie Kohlensäuregas wird aus der Retorte a durch ein Rohr g fortgeleitet, um schließlich unter einer Gasometerglocke angesammelt und aus derselben den Verflüssigungsmaschinen zugeführt zu werden. Auf dem Wege nach den letzteren passiert die Kohlensäure noch zwei Reinigungs- und Trockenapparate, von denen der erste mit Holzkohle, der zweite mit Chlorkalzium gefüllt ist.

Neu ist an diesem Verfahren die Ausscheidung des Wasserdampfs und die folgende stufenweise Erhitzung der wasserfreien Kohlensäure bis zur dunklen Rotglut in einem Gefäße, welches mit einer in der Hitze oxydierend wirkenden Substanz gefüllt ist, um das Gas durch Verbrennen der riechenden Körper geruchlos zu machen.

Der Betrieb zur Nutzbarmachung der durch Gärung erzeugten Kohlensäure gestaltet sich nun folgendermaßen. In den mehr oder weniger kurzen Zeiträumen ihrer Erzeugung (Kampagnen) wird die Gärungskohlensäure sofort durch Soda gebunden und in dem Bikarbonat im trocknen Zustande mit verhältnismäßig geringen Kosten zur Aufbewahrung gebracht, um jederzeit im regelmäßigen Betriebe das Jahr hindurch für

die Herstellung der flüssigen Kohlensäure disponibel zu sein.

Bei einer jährlichen Produktion von 500.000 kg Gärungskohlensäure würden 950.000 kg Soda im Werte von etwa 100.000 Mark erforderlich sein. Wollte man die Gärungskohlensäure sofort bei der Gewinnung reinigen und verflüssigen, so würden dazu 50.000 Stück Stahlflaschen á 10 kg Inhalt im Werte von ca. 1 Million Mark angeschafft werden müssen. Der Kapitalaufwand würde dadurch in unserem Beispiele um 600.000 Mk. größer werden, da bei 3—4 maliger Füllung im Jahre für 500.000 Kilogramm flüssige Kohlensäure nur zirka 15.000 Stahlflaschen im Werte von 300.000 M. gebraucht werden. Bei nur 7% Abschreibung und 5% Verzinsung, unter Berücksichtigung von Ventilreparaturen, Anstrich etc. würde durch den vergrößerten Kapitalaufwand für Flaschen allein, das Kilogramm flüssiger Kohlensäure um zirka 16 Pfennige verteuert werden. Da nach dem verbesserten Koksverfahren das Kilogramm Kohlensäure erheblich weniger kostet, so ist leicht einzusehen, daß die Herstellung der flüssigen Kohlensäure unter den gewöhnlichen Verhältnissen aus der Gärungskohlensäure, auch wenn diese gratis zur Verfügung steht, sich teurer stellt, als wenn die Koks- oder Kalkofengase zu demselben Zwecke verarbeitet werden.

Wesentlich anders stellt sich die Sache bei dem oben beschriebenen Verfahren. Nach dem gewählten Beispiele sind zur Herstellung von jährlich 500.000 kg Kohlensäure im ganzen 950.000 kg kalzinierte Soda im Werte von etwa 100.000 Mark erforderlich. Da dieselbe immer wieder zurück gewonnen wird, so kommen für die Kalkulation der Gewinnungskosten nur die Verzinsung des Sodakapitals und die nicht erheblichen Materialverluste in Betracht. Wenn wir für alles dieses reichlich rechnen wollen und 20% des Anschaffungskapitals ansetzen, so haben wir bei der Jahreskalkulation 20.000 Mark dafür in Abzug zn bringen. Diese Summe und die geringen Ausgaben für Brennmaterial und Arbeitslohn würden die Gewinnungskosten für

Gärungskohlensäure nach unserem Verfahren ergeben und pro kg zirka 5 Pfennige betragen.

Da die Gewinnungskosten der künstlich erzeugten Kohlensäure in allen Fällen größer und die der natürlichen wohl immer eben so groß sind, so dürfte die Verwertung der Gärungskohlensäure nach dem beschriebenen Verfahren in den Gegenden, wo umfangreiche Gärungsindustrien vorhanden sind, für diese ein lohnendes Nebengeschäft werden können. Die Herstellung der Kohlensäure aus dem in den Brennereien gewonnenen Bikarbonat und den Verkauf derselben dürften die benachbarten Kohlensäurewerke gern übernehmen.

Kapitel III.

Die Erzeugung der Kohlensäure aus den Karbonaten.

Unter den Methoden für die künstliche Erzeugung der gasförmigen Kohlensäure sind zwei Hauptgruppen zu unterscheiden. In der ersten verwendet man die Karbonate der Alkalien oder alkalischen Erden, aus denen die Kohlensäure durch Säuren oder durch Erhitzen ausgetrieben und in konzentrierter reiner Beschaffenheit gewonnen wird. Zu der zweiten Gruppe sind die Verfahren zu rechnen, bei denen die Kohlensäure aus Gasgemischen auf chemischem Wege ausgeschieden oder erzeugt wird. Wir wollen uns zunächst mit der ersten Gruppe beschäftigen und zuvor die maßgebenden Eigenschaften der zur Verwendung kommenden Karbonate möglichst kurz beschreiben.

Von den Karbonaten haben nur die Mono- und Bikarbonate der beiden Alkalien Natrium und Kalium, sowie die Monokarbonate der am meisten in der Natur vorkommenden alkalischen Erden, des Kalks und der Magnesia, für die Kohlensäureindustrie Bedeutung. Da die Karbonate der Alkalien auch bei den Verfahren zur Gewinnung der Kohlensäure aus Gasgemischen als Bestandteile der Absorptionslaugen, eine Hauptrolle spielen, so ist es notwendig, auch den wässerigen Lösungen derselben einige Beachtung zuzuwenden.

Die Kaliumkarbonate.

Da die Kohlensäure zweiwertig ist, so bildet sie mit dem Kaliumoxyd Salze mit einem und mit zwei Molekülen der Säure, ein Mono- und ein Bikarbonat. Das Kaliummonokarbonat, K_2CO_3, die Potasche, ist im reinen Zustande ein farbloses, stark alkalisch reagierendes Salz, welches an der Luft zerfließt. Es löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Das trockne Salz schmilzt in der Rotglut und verdampft in der

Weißglühhitze. Es ist aus seinen konzentrierten Lösungen schwer krystallisierbar. Das krystallisierte Kaliumkarbonat hat 3 Moleküle Krystallwasser.

Mit Hilfe nachstehender Tabelle ist nach dem spezifischen Gewicht der Gehalt an reinem Kaliumkarbonat zu bestimmen. Wir beschränken uns auf die Lösungen von 10—25° Bé, da zu den Absorptionslaugen hauptsächlich solche Verwendung finden.

Spez.-Gew.	Grade Baumé	Proz. K_2CO_3	1 m^3 enthält kg K_2CO_3	Spez.-Gew.	Grade Baumé	Proz. K_2CO_3	1 m^3 enthält kg K_2CO_3
1,075	10	8,1	87	1,142	18	15,0	171
1,083	11	9,0	97	1,152	19	16,0	181
1,091	12	9,8	107	1,162	20	17,0	198
1,100	13	10,7	118	1,172	21	18,0	211
1,108	14	11,6	129	1,180	22	18,8	222
1,116	15	12,4	138	1,190	23	19,7	234
1,125	16	13,3	150	1,200	24	20,7	248
1,134	17	14,2	161	1,210	25	21,6	261

Die Potasche wird aus den Kalisalzen in Deutschland in ziemlich reiner Beschaffenheit hergestellt. Eine solche „Mineralpotasche“ hatte folgende Zusammensetzung:

Kaliumkarbonat	97,3	Prozent
Natriumkarbonat	0,3	„
Kaliumsulfat	0,5	„
Kaliumchlorid	1,2	„

Das Kaliumkarbonat hat Neigung, bei Gegenwart von Wasser Kohlensäure aufzunehmen und mit derselben höhere Karbonatstufen zu bilden. Wenn die Kohlensäure mit anderen indifferenten Gasen gemischt ist, so entsteht nur das 1½ fache, in Berührung mit reiner Kohlensäure dagegen das Bikarbonat.

Das Kaliumbikarbonat, $KHCO_3$, ist ein farbloses, mild salzig schmeckendes, schwach alkalisch reagierendes Salz, welches luftbeständige Krystalle bildet.

100 Teile Wasser lösen vom Kaliumbikarbonat bei 0° Celsius . . . . . . 19,61 Teile

bei 10° Celsius	. . . .	23,21 Teile
„ 20° „	. . . .	26,91 „
„ 30° „	. . . .	30,58 „
„ 40° „	. . . .	34,15 „
„ 50° „	. . . .	37,92 „
„ 60° „	. . . .	41,35 „
„ 70° „	. . . .	45,21 „

Wenn eine Lösung des Kaliumbikarbonats erhitzt wird, so entweicht schon bei 80° C. etwas Kohlensäure. In der Siedetemperatur wird soviel Kohlensäure ausgetrieben, daß in der Lösung nur das Monokarbonat zurückbleibt.

Die Natriumkarbonate.

Auch das Natrium bildet mit der Kohlensäure ein Mono- und ein Bikarbonat.

Das Natriumkarbonat, Soda, (Na_2CO_3), ist ein sehr wichtiges Erzeugnis der chemischen Industrie. Es wird aus dem Kochsalz (Natriumchlorid) nach zwei besonderen Verfahren, dem Leblanc'schen und dem Ammoniakverfahren hergestellt. Da wir dieselben als bekannt voraussetzen, so sollen nachstehend nur die Eigenschaften dieses Salzes beschrieben werden.

Die Soda wird in wasserfreier Form als kalzinierte Soda, oder als krystallisiertes Salz, als Krystallsoda in den Handel gebracht. Das reine Natriumkarbonat bildet eine undurchsichtige weiße Masse mit einem spezifischen Gewicht von 2,5. Es reagiert alkalisch und ist im Wasser leicht löslich. Alkohol vermag dieses Salz nicht aufzulösen. 100 Teile Wasser vermögen von dem wasserfreien Karbonat bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen aufzunehmen:

Temperatur	Teile Na_2CO_3	Temperatur	Teile Na_2CO_3
0°	6,97	25°	28,50
10°	12,06	30°	37,24
15°	16,20	38°	51,67
20°	21,71	104°	45,47

Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 38° C; bei höheren Temperaturen nimmt dieselbe wieder etwas ab. Aus dem spezifischen Gewicht der Lösungen ist der Gehalt an wasserfreier bezw. krystallisierter Soda zu bestimmen. Aus den zu diesem Zweck dienenden Tabellen sollen hier nur wenige Zahlen für schwächere Laugen angeführt werden.

Bei	1%	wasserfreier	Soda	hat	die	Lösung	1,010	spez.	Gew.
„	5%	„	„	„	„	„	1,052	„	„
„	10%	„	„	„	„	„	1,106	„	„
„	11%	„	„	„	„	„	1,116	„	„
„	12%	„	„	„	„	„	1,127	„	„
„	13%	„	„	„	„	„	1,138	„	„
„	14%	„	„	„	„	„	1,149	„	„

Aus konzentrierten Lösungen krystallisiert die Soda mit 10 Molekülen Wasser. Die Krystallsoda ($Na_2CO_3 + 10\,H_2O$), ist durchsichtig farblos. Die Krystalle, welche ein spez. Gew. 1,4 haben, schmelzen bei 34° C und verwittern an der Luft zu einem weißen Pulver mit 5 Mol. Krystallwasser. In der Hitze verliert die Krystallsoda ihr Wasser; bei Rotglut schmilzt das wasserfreie Salz, ohne von der Kohlensäure etwas zu verlieren.

Das Natriumkarbonat vermag noch mehr Kohlensäure aufzunehmen und sich in das Bikarbonat zu verwandeln. Gewöhnlich wird dieses Salz in der Weise hergestellt, daß man reine Kohlensäure auf Krystallsoda einwirken läßt:

$$Na_2CO_3 + 10\,H_2O + CO_2 = 2\,NaHCO_3 + 9\,H_2O.$$

Von dem Krystallwasser wird nur 1 Mol. zur Bikarbonatbildung verbraucht. Wenn aus dem wasserfreien Salze das Bikarbonat hergestellt werden soll, so kann die Kohlensäure nur dann aufgenommen werden, wenn eine Molekül Wasser zugegen ist:

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2\,NaHCO_3.$$

Auf diesem Prozeß sind die sogenannten Trockenverfahren basiert.

Das Natriumbikarbonat bildet kleine farblose Krystalle, welche meistens zu Krusten vereinigt sind.

Das Salz reagiert schwach alkalisch. An der Luft verliert es Kohlensäure und verwandelt sich nach längerer Zeit in das 1½fache Karbonat. In der Hitze wird aus dem Bikarbonat 1 Molekül Kohlensäure ausgetrieben.

Das Natriumbikarbonat ist in Wasser weniger löslich als das entsprechende Kaliumsalz. 100 Teile Wasser lösen

bei	0° Celsius	6,90	Teile	$NaHCO_3$
„	5° „	7,45	„	„
„	10° „	8,15	„	„
„	15° „	8,85	„	„
„	20° „	9,60	„	„
„	25° „	10,35	„	„
„	30° „	11,10	„	„
„	35° „	11,90	„	„
„	40° „	12,70	„	„
„	45° „	13,55	„	„
„	50° „	14,45	„	„
„	55° „	15,40	„	„
„	60° „	16,40	„	„

Wenn eine Lösung des Natriumbikarbonats erhitzt wird, so beginnt schon bei 80° C eine schwache Ausscheidung von Kohlensäure. In der Siedetemperatur wird das zweite Kohlensäure-Molekül ausgetrieben, so daß schließlich nur das Monokarbonat in der Lösung zurückbleibt. Die ersten Teile des Gases entweichen schnell, während die letzten Teile nur durch längeres Sieden abzutrennen sind. Das Kaliumbikarbonat verhält sich in dieser Beziehung ebenso.

Die Kalziumkarbonate.

Das Kalziumkarbonat ist in den Gebirgsschichten der Erdrinde in ungeheuer großen Massen vorhanden. Es tritt in allen Formationen auf. Je nach dem Gefüge und nach den Beimischungen unterscheidet man verschiedene Arten dieses Minerals. In ziemlich reiner Beschaffenheit findet man das Kalziumkarbonat krystallinisch im Kalkspat, körnig im Marmor. In unkrystallinischer,

derber Form ist es im Kalkstein oder Kalkfels, in der Kreide, im Kalktuff etc. vorhanden.

Der Kalkspat krystallisiert im hexagonal-rhombischen System und spaltet leicht nach den Flächen des Rhomboëders. Die Krystalle zeigen einen großen Formenreichtum, sowie mannigfaltige Kombinationen und Zwillingsbildungen. Der farblose und durchsichtige isländische Doppelspat bewirkt eine Doppelbrechung der Lichtstrahlen. Nach dem Quarz ist Kalkspat das häufigste Mineral.

In größeren Massen findet sich der Marmor, welcher meist in den älteren Formationen, namentlich im krystallinischen Schiefergebirge, in Lagern von oft bedeutender Mächtigkeit auftritt. Er ist von krystallinisch-körniger Beschaffenheit, mit wechselnder Größe des Korns. Die Farbe des Marmors ist bald rein weiß, bald grau, zuweilen auch blau, grün, gelblich und seltener rot; sie ist nicht immer gleichmäßig, sondern oft gefleckt oder gestreift. Dem Kalziumkarbonat sind in diesem Mineral häufig Glimmer, Quarz, Hornblende und andere Stoffe beigemengt.

Der Kalkfels oder Kalkstein bildet derbe, körnige, oolithische, dichte bis erdige Massen, in welchen das Kalziumkarbonat fast immer durch Magnesium-, Eisenoxydul- und Manganoxydulkarbonat und Kieselsäure verunreinigt und mit Eisenoxyd, Tonerde, Sand, Bitumen etc. mechanisch gemischt ist. Er findet sich in mächtigen Gebirgsschichten in der Grauwacke im Zechstein- und Kohlengebirge, im Lias und Jura.

Die Kreide ist das in der Kreideformation vorkommende Kalkmineral. Die weiße Kreide bildet das oberste Glied derselben. Sie besteht aus Partikelchen des reinen weißen Kalkkarbonats, welche zwischen mikroskopisch kleinen Kalkgehäusen von Foramiferen und Polythalamien und den Resten kleiner Schalenkrebse liegen. In der Kreidemasse sind immer Feuersteinknollen, welche auch zum Teil aus Panzern kleiner Jefusorien bestehen, eingeschlossen. Die Schlämmkreide ist die durch ein Schlämmverfahren von ihren Hauptverunreinigungen befreite Kreidemasse.

Sie wird in Pulverform, untermischt mit losen Klumpen in den Handel gebracht.

Der poröse Kalk, Kalktuff, Travertin, Limnokalzit, Duckstein, findet sich in feinerdiger, poröser, blasiger oder röhriger Form in beträchtlichen Lagern an den Ufern von Flüssen, deren Wasser sehr kalkhaltig ist.

Das auf chemischem Wege bereitete Kalziumkarbonat bildet ein weißes zartes Pulver, welches sich in 10.600 Teilen kalten und in 8800 Teilen siedenden Wassers löst. Wenn das Wasser freie Kohlensäure in genügender Menge enthält, so entsteht Kalziumbikarbonat, von dem sich ein Teil in 1136 Teilen Wasser aufzulösen vermag. Wenn aus der Lösung des Bikarbonats durch Kochen oder durch längeres Stehen an der Luft die überschüssige Kohlensäure wieder ausgetrieben bezw. verschwunden ist, so scheidet sich das Kalziummonokarbonat wieder aus. Der Niederschlag des Monokarbonats entsteht sofort, wenn die Lösung des Bikarbonats mit Kalkwasser, einer Lösung des Kalziumhydroxyds, vermischt wird.

Das Kalziumbikarbonat kann nur in der Lösung bestehen; das trockne Monokarbonat nimmt keine Kohlensäure auf. Das Kalziumkarbonat verliert in starker Glühhitze die Kohlensäure und verwandelt sich in Kalziumoxyd. Obwohl die Kohlensäure schon in der Rotglut teilweise ausgetrieben wird, so bleibt ein Teil derselben doch so fest gebunden, daß er erst in der Weißglut entweicht. Die Zersetzung wird dadurch befördert, daß durch die glühende Masse ein Strom von atmosphärischer Luft oder eines anderen Gases zum Verdrängen der Kohlensäure getrieben wird. Wenn durch das erhitzte Karbonat überhitzter Wasserdampf geführt wird, so entweicht die Kohlensäure vollständig schon in der Rotglut.

Die Magnesiumkarbonate.

Das Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$, kommt krystallinisch und in dichten Knollen vor. Der Bitterspat ist isomorph mit Kalkspat; er krystallisiert als Rhomboëder

und spaltet leicht nach den Flächen dieser Krystallform. Dieses Mineral findet sich eingewachsen im Talk- und Chloritschiefer der Alpen. Der knollige Magnesit hat ein spez. Gewicht von 2,85 bis 2,95 und eine Härte von 3—5. Dem meist ziemlich reinen Magnesiumkarbonat ist zuweilen etwas Magnesiumsilikat, sowie Eisenoxyd und Tonerde, beigemengt. Der derbe Magnesit findet sich nester- oder gangweise im Serpentin. Er tritt auf in Griechenland, Siebenbürgen, am Ural, in Mähren, Steiermark, Tirol und Schlesien.

Dolomit ist aus Kalzium- und Magnesiumkarbonat zusammengesetzt. Er findet sich in den meisten Formationen, am häufigsten in der Grauwacke, im Zechstein und Jura, sowohl krystallinisch als auch in derber Beschaffenheit. Die Mengen der Bestandteile sind etwas veränderlich. Auf 36—40 Teile Magnesiumkarbonat kommen 54—64 Teile Kalziumkarbonat.

Das künstlich erzeugte Magnesiumkarbonat hat etwas weniger Kohlensäure, als das normale. Es ist ein weißes, leichtes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, sich aber in einer Salmiaklösung leicht auflöst. Durch Säuren, sowie durch Hitze wird die Kohlensäure ausgetrieben. Das künstliche Präparat verliert schon bei 100° einen Teil der Kohlensäure und den Rest bei 300° C. Das Mineral muß bis zur dunklen Rotglut (600°) erhitzt werden, um die Kohlensäure auszutreiben. Die letzten Teile entweichen erst bei heller Rotglut.

A. Gewinnung der Kohlensäure aus Karbonaten mittels Säuren.

Die Menge der in den Karbonaten enthaltenen Kohlensäure ist eine verhältnismäßig große. Die nachstehend verzeichneten Materialien enthalten in 100 Teilen der chemisch reinen Substanz folgende Kohlensäuremengen:

Natriumkarbonat (Na_2CO_3) . . .	41	Teile CO_2
Natriumbikarbonat ($NaHCO_3$) . .	52	„ „
Kaliumkarbonat (K_2CO_3)	32	„ „

Kaliumbikarbonat ($KHCO_3$) . . .	44 Teile CO_2
Kalziumkarbonat ($CaCO_3$) . . .	44 „ „
Magnesiumkarbonat ($MgCO_3$) . .	52 „ „
Dolomitspat (Ca Mag $(CO_3)_2$ . .	48 „ „

Um aus diesen Materialien die Kohlensäure auszutreiben, sind zwei Wege einzuschlagen. Fast alle Säuren haben zu den betreffenden Basen größere chemische Verwandschaft als die Kohlensäure. Wenn ihnen Gelegenheit geboten wird, sich mit denselben zu verbinden, so muß die Kohlensäure gasförmig entweichen. Aus den Bikarbonaten der Alkalien und den Karbonaten der alkalischen Erden kann je 1 Molekül Kohlensäure durch Hitze ausgetrieben werden.

Bei dem ersteren Verfahren kommen, mit Rücksicht auf den Preis, als Rohstoffe nur das Natriumbikarbonat und die Erdkarbonate in Frage. Die Ausführung ist sehr einfach.

Von dem Natriumbikarbonat werden 100 Teile in einem geschlossenen und mit Gasleitungsrohr versehenen Gefäße mit 200 Teilen Wasser übergossen und nach und nach 64 Teile englische Schwefelsäure (mit 92% H_2CO_4) vorsichtig hinzugefügt. In dem Maße, wie die Schwefelsäure einwirkt, entwickelt sich die Kohlensäure und entweicht durch das Gasrohr. In dem Wasser löst sich das durch den Prozeß gebildete Natriumsulfat (Na_2SO_4).

Da das Natriumbikarbonat ein Zwischenprodukt der Ammoniaksodafabrikation ist und als solches im technisch reinen Zustande billig in den Handel gebracht wird, so dürfte es in abgelegenen Ländern nicht unvorteilhaft sein, die Kohlensäure aus Natriumbikarbonat und Schwefelsäure in dieser bequemen Weise herzustellen. Die Kosten für 1 kg oder 500 l Kohlensäure würden etwa 35 bis 40 Pfg. betragen. Die von weither in Stahlflaschen zu beziehende flüssige Kohlensäure dürfte in allen Fällen viel mehr kosten.

In den meisten Fällen werden aber die alkalischen Erden verwendet, wenn die Kohlensäure mittels Säuren erzeugt werden soll. Ein recht billiges und ziemlich reines Material bilden die Marmorabfälle.

Wenn die Kohlensäure aus demselben durch Schwefelsäure ausgetrieben werden soll, so muß der Marmor vorher recht fein gepulvert werden. Durch die Zersetzung bildet sich ein in Wasser unlöslicher Körper, das Kalziumsulfat oder Gips, welcher das Eindringen der Schwefelsäure in die inneren Teile des Minerals verhindern würde. Salzsäure zersetzt den Marmor, auch wenn er in Stücken verwendet wird, sehr leicht, da das durch den Prozeß entstehende Kalziumchlorid in Wasser leicht löslich ist.

Vom Kalkstein kann man nur die möglichst reinen Sorten verwenden. Von demselben gilt auch das, was über den Marmor gesagt worden ist. Da die Schlämmkreide pulverförmig ist und die Klumpen im Wasser leicht zerrührt werden können, so braucht dieses Material nicht vorher zerkleinert zu werden, auch wenn es mit Schwefelsäure behandelt werden soll. Um 100 kg Kohlensäure zu erzeugen, sind 250 kg Marmor, Kalkstein oder Kreide, 250 kg englische Schwefelsäure mit 92% H_2SO_4 und 1500 kg Wasser erforderlich. Die Kosten der Materialien, welche zur Herstellung von 1 kg Kohlensäure erforderlich sind, stellen sich auf 25 bis 30 Pfg.

Da die mineralischen Magnesiumkarbonate in den Säuren schwerer löslich sind als die Kalkkarbonate, so werden dieselben nur im feingemahlenen Zustande zur Kohlensäureerzeugung nach dieser Methode verwendet. Man benutzt vorwiegend Schwefelsäure zum Aufschließen des Minerals und heißes Wasser. Der Prozeß geht dann lebhaft und ohne Unterbrechung vor sich, da die Schwefelsäure mit dem Magnesium ein im Wasser lösliches Salz, das Magnesiumsulfat (Bittersalz) bildet.

Um 100 kg Kohlensäure zu gewinnen, sind 220 kg gemahlener Magnesit, 250 kg englische Schwefelsäure und 500 kg heißes Wasser zu mischen. Die Kosten der Materialien für 1 kg Kohlensäure stellen sich auf 30 bis 35 Pfg. Aus den Rückständen kann Bittersalz gewonnen werden. Die Apparate, in denen die Kohlensäure durch Zersetzung von Karbonaten durch Säuren

erzeugt wird, sind der Woulf'schen Flasche nachgebildet. In dem einen Tubulus eines solchen wird mit einem durchbohrten Gummistopfen das Glasrohr eingesetzt, welches die Kohlensäure fortleitet, der andere dient zum Einfüllen des Karbonats und der dritte zum Eingießen des Wassers und zum Nachfüllen der Säure nach Maßgabe der Gasentwicklung.

Größere Apparate werden mit ähnlicher Einrichtung aus Steingut angefertigt. Wenn die entwickelte Kohlensäure mit einer größeren Spannung den Apparat verlassen soll, so muß dieser aus Metall so hergestellt sein, daß er den erforderlichen Druck auszuhalten vermag. Man konstruiert ihn aus Kupfer- oder Eisenblech und kleidet den ganzen Apparat innen, soweit er mit Säure in Berührung kommen kann, mit Walzblei aus. Unten ist ein dicht verschließbarer Stutzen zum Entleeren der Rückstände, oben ein Gasableitungsrohr, ein Einfüllstutzen für Karbonat und Wasser und ein Zuleitungsrohr für Säure angebracht, welche aus einem besonderen Säurebehälter nach Bedarf zugeführt wird. Da es schwierig ist, die Hähne oder Ventile, welche zum Absperren der Säuregefäße und zum Regulieren des Säurezuflusses dienen, dauernd zuverlässig dicht zu erhalten, so brachte man das Säuregefäß in den Kohlensäureentwickler hinein und richtete letzteren so ein, daß er auf einem Gerüst in Zapfenlagern aus der stehenden in die horizontale Lage gedreht werden konnte. Bei dieser Drehung wurde die Säure nach Bedarf durch Überfließen dem Karbonat zugeführt. Dieser N. Greßler'sche Generator hat bei größerer Ausführung ein im Innern des Apparates drehbar angeordnetes Säuregefäß, dessen Achse mittels Stopfbüchse nach außen geführt ist. Das Gefäß kann mittels Kurbel oder Handrad in beliebige Stellungen gebracht werden, um die Säure nach Belieben zu dem Karbonat fließen zu lassen.

Als Generatoren für ganz große Betriebe benutzt man aus Steinplatten zusammengesetzte Tröge, deren Innenraum mehrere Kubikmeter beträgt. Auf einer quadratischen Grundplatte werden vier rechteckige

Seitenplatten so aufgestellt, daß ein kastenförmiger Raum gebildet wird. Eine Deckplatte schließt den Raum nach oben ab. Die Dichtung der Fugen wird durch starke Gummischnur bewirkt, welche in Nuten eingelegt wird. In der Nähe des unteren Bodens ist meistens ein Steinrost angebracht, auf den das Karbonat geschüttet wird. Man benutzt auch wohl zylindrische Siebgefäße aus Steingut, welche, mit dem Karbonat gefüllt, durch runde, mittels Wasserverschlußdeckel zu verschließende, Öffnungen im oberen Boden in den Trog eingesetzt werden. Zum Füllen und Entleeren sind an den geeigneten Stellen durch Wasserverschlußdeckel, bezw. durch Holzspunde zu schließende Löcher angebracht. Durch ein bis nahe an den unteren Boden ausmündendes Rohr aus Stein oder Steingut kann Wasserdampf eingeführt werden, um den Inhalt des Generators zu erhitzen.

Magnesit kann in diesem Apparate in Stücken durch Schwefelsäure zersetzt und aufgelöst werden. Bei Kalkkarbonaten kommt gewöhnlich Salzsäure zur Verwendung. Sollen gemahlene Kalziumkarbonate mit Schwefelsäure behandelt werden, so ist eine Rührvorrichtung erforderlich.

B. Kohlensäuregewinnung durch Erhitzen der Karbonate.

Durch Erhitzen kann die Kohlensäure nur aus den Bikarbonaten der Alkalien und den Monokarbonaten der alkalischen Erden und der schweren Metalle ausgetrieben werden. Für praktische Zwecke kommen nur das Kalium- und Natriumbikarbonat, sowie die Kalzium- und die Magnesiumkarbonate in Frage.

In welcher Weise aus den Lösungen des Kaliumkarbonats, nachdem dieselben aus Gasgemischen Kohlensäure absorbiert haben, durch Erhitzen die letztere wieder frei gemacht wird, soll später beschrieben werden.

a) Kohlensäuregewinnung durch Erhitzen des Natrium-bikarbonats.

Aus dem Natriumbikarbonat, welches das Zwischenprodukt der Sodafabrikation nach dem sogenannten Ammoniakverfahren ist, wird die Kohlensäure auch durch Erhitzen ausgetrieben, um das Monokarbonat, die kalzinierte Soda, zu erhalten. Es genügt hierfür eine Hitze von etwa 100° C; doch entweichen die letzten Teile des Gases erst bei stärkerem Erhitzen. Neben der Kohlensäure sind hier noch die Ammoniakverbindungen aus dem Material zu verdampfen, wozu auch höhere Temperaturen erforderlich sind. Diese Kohlensäure, welche man bei entsprechenden Einrichtungen in reiner Beschaffenheit gewinnen und verflüssigen könnte, wird immer wieder in der Fabrikation verwendet und mit der Kalkofen-Kohlensäure gemischt. Vielleicht könnte dieselbe im verflüssigten Zustande besser verwertet werden, wenn es möglich ist, dieses konzentrierte Gas durch das nur etwa 30prozentige Kalkofengas zu ersetzen.

Historisches Interesse verdient das von den Gebr. Beins vor Beginn der Kohlensäure-Industrie in Vorschlag gebrachte Verfahren, durch Erhitzen des Natriumbikarbonats in geschlossenen Behältern Kohlensäure von hoher Spannung zu erzeugen. Durch Abkühlung sollte die so gewonnene Kohlensäure auch verflüssigt werden. Man wollte dieses „Carboleum" genannte Produkt zum Treiben von Motoren und zu anderen Zwecken verwenden.*) Der Apparat der Gebr. Beins war noch sehr unvollkommen; auch hat sich das Verfahren für den Fabrikbetrieb nicht als geeignet erwiesen. Immerhin haben die Erfindungen der Gebr. Beins dazu beigetragen, in jener Zeit schon (1873—1875) das Interesse für die Kohlensäure zu erwecken. Bekannt sind heute noch die von diesen Erfindern konstruierten Mineralwasserapparate.

---

*) Zeitschrift für die gesammte Kohlensäure-Industrie 1900. S. 57 ff.

b) Herstellung von Kohlensäure durch Erhitzen der Kalziumkarbonate.

Obwohl aus dem Kalziumkarbonat die Kohlensäure in der Glühhitze ausgetrieben werden kann, so ist es doch sehr schwierig, auf diese Weise reine Kohlensäure zu gewinnen. Unreine, mit den Verbrennungs-Produkten vermischte Kohlensäure ist leicht zu erzeugen und wird diese zu industriellen Zwecken in großen Mengen hergestellt. Da aus solchen Gasgemischen auf chemischem Wege in manchen Fabriken die reine gasförmige Kohlensäure, welche man verflüssigen will, ausgeschieden wird, so sollen nachstehend die Kalköfen und das Verfahren, welche zu diesem Zweck Verwendung finden, beschrieben werden.

1. Die Erzeugung der Kalkofengase.

Um solche Gasgemische zu bereiten, welche möglichst viel Kohlensäure enthalten, kann man den Kalkstein nicht in den gewöhnlichen Öfen brennen. Die Zucker- und Sodafabriken, welche zu ihren Zwecken möglichst gehaltreiche Gase gebrauchen, haben ihre Kalköfen nach und nach zu einer großen Vollkommenheit gebracht.

In früheren Zeiten fand der Kindler'sche Ofen in den Zuckerfabriken allgemeine Anwendung. Fig. 10 zeigt die Einrichtung eines durch Walkhoff verbesserten Kalkofens dieser Art. Das Brennmaterial (Koks) befindet sich in dem kleinen Schachtofen, welcher nach jedesmaligem Füllen durch einen eisernen Deckel d dicht verschlossen wird. Die nach unten sich erweiternde Kokssäule ruht auf einem Roste oberhalb des Aschenloches und wird seitlich nach der Feuertür hin durch vertikale Roststäbe gestützt. Nachdem der Koks zwischen den Rosten entzündet ist, wird mittels eines Exhaustors oder eines Zylindergebläses ein Luftzug erzeugt, welcher von der Ofentür aus die Koksäule unten quer durchdringt und das Feuer unterhält. In dem Maße als der Koks unten verzehrt wird, sinkt die Füllung des Schachtes nach unten. Durch Nachschütten von oben

wird dafür gesorgt, daß der Schacht stets ziemlich gefüllt bleibt. Die beiden Räume A und B sind mit Kalksteinstücken gefüllt. Die aus dem Koksofen strömenden, glühend heißen Feuergase dringen in A zwischen den Kalksteinen in die Höhe, gelangen durch den Querkanal h in den Raum B, woselbst sie von oben nach unten die Füllung durchstreichen, um durch

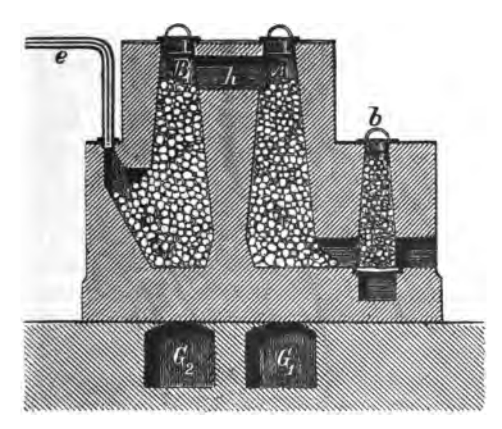


Fig. 10.

e der Waschvorrichtung und dem Exhaustor zuzuströmen. Der in A und B befindliche Kalkstein wird durch die heißen Feuergase gar gebrannt. Die durch die Glühhitze ausgetriebene Kohlensäure mischt sich mit dem Heizgase, welches bereits die durch Koksverbrennung erzeugte Kohlensäure enthält. Der gar gebrannte Kalk wird von Zeit zu Zeit durch Schieberabzüge aus den Schächten entfernt und von oben frische Füllung eingetragen.

Der Kindler'sche Ofen findet heute wohl keine Verwendung mehr. Zur Erzeugung von Gasen mit möglichst großem Kohlensäuregehalt ist der durch Fig. 11 abgebildete Schachtofen viel besser geeignet. Derselbe liefert mit geringen Brennstoffmengen möglichst große Ausbeuten an Kohlensäure und gebranntem Kalk. Die Zucker- und die Sodafabriken ver-

wenden solche Kalköfen, welche die nachstehend beschriebene Einrichtung haben. In einem zylindrischen Eisenmantel c befindet sich das aus feuerfestem Material hergestellte Ofenfutter d. Der Schacht a verengt sich etwas von unten nach oben und im kürzeren unteren Ende nach unten. Zwischen Futter und Mantel befindet sich eine Isolierschichte. e e . . . . . sind durch Glimmerplatten dicht verschließbare Schaulöcher, welche auch dazu dienen, die zeitweise festhängende Kalksteinfüllung herabzustoßen. An den beiden Seiten des dachförmig gestalteten Teils g, auf welchem die Kalksteinsäule sich stützt, sind dicht verschließbare Öffnungen zum Herausziehen des gebrannten Kalks angebracht. Der ganze Ofen ruht auf vier eisernen Säulen f. Der ringförmige, aus Eisen angefertigte Kanal h, welcher mit dem Schacht in Verbindung steht, dient dazu, die Kalkofengase aufzunehmen. Ein Exhaustor saugt diese durch das Rohr i kontinuierlich ab. Das gewöhnlich durch einen Deckel dicht verschlossene Kaminrohr p läßt bei Beginn des Betriebes die Feuerungsgase nach außen entweichen. Die obere Mündung des Schachtes ist durch einen Deckel verschlossen, der nur dann geöffnet wird, wenn Kalkstein in den Ofen gefüllt wird. Zum Schutz gegen Regen ist der Schachtofen oben mit einer zylinderförmigen, mit Dach versehenen Schutzvorrichtung ausgerüstet. Eine seitlich angebrachte Tür ermöglicht es, den Kalkstein oben in den Ofen zu bringen.

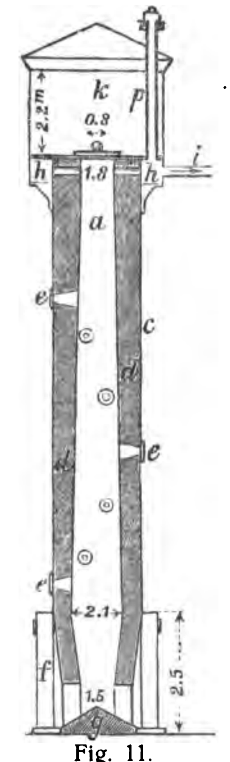


Fig. 11.

Die Dimensionen eines solchen Ofens sind von der Menge des zu brennenden Kalksteins abhängig.

Die Höhe des Schachts pflegt 10 m zu betragen. Man rechnet 250 bis 350 kg gebrannten Kalk auf 1 m^3 des gesamten, und 300 bis 400 kg auf 1 m^3 des nutzbaren Ofenraums. Hiernach sind der Inhalt und die Weite des Schachtes für eine bestimmte Produktion leicht zu berechnen. Der Blechmantel c pflegt 9 mm, das feuerfeste Futter 370 mm stark zu sein. Zwischen beiden stellt man eine 100 mm dicke Isolierschicht aus solchem Material her, welches die Wärme schlecht leitet.*)

Die Beschickung dieses Kalkofens besteht dem Gewicht nach aus 700 Teilen Kalkstein auf 100 Teilen Koks. Man pflegt 1 Raumteil Koks und 5—7 Raumteile Kalkstein abwechselnd einzuschütten. Wegen seiner porösen Beschaffenheit ist Gaskoks gut geeignet. Derselbe hat auch die richtige Stückengröße und braucht nicht zerschlagen zu werden. Man verwendet nur möglichst reinen Kalkstein, der etwa 98% Kalziumkarbonat enthält. Aus diesem Material gewinnt man guten gebrannten Kalk mit 95% CaO.

Der Luftzug, der den zur Verbrennung des Koks erforderlichen Sauerstoff zuführt, wird durch einen Exhaustor hervorgerufen, sobald der Ofen genügend angewärmt ist. Nach einiger Zeit sind dann im Schacht folgende Zustände vorhanden. Unten hat sich gebrannter Kalk angesammelt, dessen Hitze zum Erwärmen der durchstreichenden Luft dient. Dadurch werden die Abbrände selbst in der Weise abgekühlt, daß die Temperatur des Materials von oben nach unten, von der Glühhitze bis zu mäßigen Wärmegraden allmählig abnimmt, so daß der aus dem Ofen herausgezogene gebrannte Kalk nicht mehr sehr heiß ist. Die erhitzte Verbrennungsluft gelangt nach der Glühzone, wo der Koks in intensiver Weise zu Kohlensäure verbrannt und durch die so erzeugte Weißglühhitze auch die Kohlensäure aus dem Karbonat vollständig ausgetrieben wird. Nach oben hin geht die Hitze in Rotglut über und nimmt dann schnell ab, da die spezifische Wärme

*) S. Lunges Handbuch der Sodaindustrie S. 40.

der aufsteigenden Gase nur gering ist. Nachdem diese an die Füllung im oberen Teile des Schachtes ihre Wärme abgegeben und dadurch die Steine vorgewärmt haben, verlassen sie den Schacht mit einer Temperatur, welche 200° und weniger beträgt, je nach der Höhe des Ofens. Die Bestandteile des Gasgemisches sind 30—32 Volumprozent Kohlensäure, wenig Sauerstoff und schweflige Säure und etwa 65 Volumprozent Stickstoff. Die schweflige Säure wird durch Oxydation des in dem Koks immer vorhandenen Schwefeleisens gebildet. Um die schweflige Säure und den mitgerissenen Flugstaub zu entfernen, sowie um das Gas abzukühlen, wird dieses auf dem Wege nach dem Exhaustor durch einen Reinigungsapparat geführt.

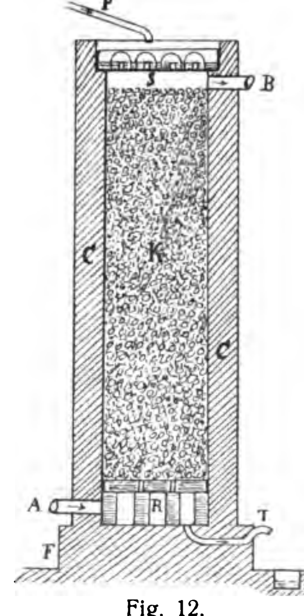


Fig. 12.

Zum Abkühlen und Reinigen des Kalkofengases dient der vom Verfasser in die Kohlensäure-Industrie zuerst eingeführte Kalksteinskrubber, dessen Einrichtung aus Fig. 12 zu ersehen ist. Auf einem gemauerten Sockel F ist aus Zementmauerwerk ein etwa 4 m hoher, 1—1$^{1}/_{2}$ m im Lichten weiter Zylinder C hergestellt. Derselbe ist mit Kalksteinen von der Größe des Chausseeschotters gefüllt. Die Kalksteinsäule ruht auf einem Rost R aus hartgebrannten Ziegelsteinen. Oben ist der Zylinder durch eine Metallplatte S (verbleite Eisenplatte) dicht abgeschlossen. Dieser runde Deckel bildet ein flaches Gefäß mit aufwärts gebogenem, etwa 200 mm hohem Rande. In zahlreichen 20 mm weiten Löchern des Deckels sind nach oben 50 mm hervorragende Röhrchen dicht eingeschraubt, deren

obere Schnittflächen genau in einer Horiz
liegen. Über jedes dieser Röhrchen ist eir
förmiges, am Rande mehrfach eingekerb
gestülpt. Durch diese Einrichtung des De
es ermöglicht, daß aus dem Rohre P ei
Wasser gleichmäßig über die Kalksteinfüllun
wird, während das im Skrubber aufsteig
durch den Deckel nicht nach außen entweic

Das Kalkofengas gelangt durch das I
den Apparat, steigt in den Zwischenräumen
steinfüllung in die Höhe und entweicht
Rohr B nach dem Exhaustor, der den Zug
ofen und die Bewegung des Gases bewir
das in K herabrieselnde Wasser wird das a
Kalkofengas abgekühlt und gewaschen. Ma
Wasser aus R in solcher Menge einfließe
mit einer Temperatur von zirka 40° C durc
flußrohr T den Skrubber wieder verläßt. B
Wärmegrade vermag es nur wenig Kohlens
reichlich schweflige Säure aufzulösen. D
Waschprozeß wird der mitgeführte Flugstaul
Gase entfernt und die aus dem Brennmaterial
ofens stammende schweflige Säure durch d
absorbiert und fortgeführt. Ein Teil dieser S
auch durch das Kalkkarbonat des Skrubbe
lisiert und an Kalzium gebunden vom Wasse

Da es sehr wichtig ist, die schweflige
ständig aus dem Gase zu entfernen, dan
Absorptionslaugen durch Bildung von schwe
und schwefelsaurem Kalium im Laufe eine
Zeit nicht verunreinigen kann, so wendet
zwei oder sogar drei Kalksteinskrubber an, v
Gas nach einander passieren muß.

Um ganz sicher die letzten Spuren der s
Säure zu entfernen, kann man durch den le
Exhaustor nächsten Skrubber Sodalauge flieſ
welche mittels einer Pumpe im Kreislauf im
in den Apparat zurückgeführt wird.

Die Bewegung des Kalkofengases ka
einen Exhaustor bewirkt werden, wenn je

Druck durch geeignete Absorptionsapparate geführt werden kann. Will man das Gas durch absorbierende Flüssigkeiten pressen, so muß die Luftpumpe zur Anwendung kommen.

2. Ältere Versuche, reine Kohlensäure durch Erhitzen der Kalkkarbonate zu gewinnen.

Der nahe liegende Gedanke, durch Erhitzen des Kalziumkarbonats in geschlossenen Gefäßen reine Kohlensäure zu gewinnen, hat schon viele Erfinder veranlaßt, Apparate für diesen Zweck zu konstruieren. Da die Kohlensäure aus diesem Material nur bei heller Rotglut oder bei beginnender Weißglut ausgetrieben werden kann, so war es schwierig, für die Gefäße der Hitze widerstehende und dabei genügend gasdichte Materialien zu finden. Außer dem zu teuren Platin waren Metalle nicht zu verwenden. Alle mit Retorten aus Eisen oder Stahl angestellten Versuche mißglückten, weil das Metall bei den erforderlichen Hitzegraden schnell zerstört wurde. Durch Verwendung von Gasfeuerung mit sauerstoffreien Heizgasen ließ sich wohl die Oxydierung des Eisens einigermaßen verhindern. Aber bei der starken Hitze wurde das Metall weich und die Gefäße verloren ihre Form. Einen großen Übelstand verursachte die in dem Karbonate nie ganz fehlende Feuchtigkeit. Da in der Glühhitze Wasser durch Eisen in Wasserstoff und Sauerstoff, welcher sich mit dem Metall verbindet, zerlegt wird, so wurden die Retorten an den Innenflächen schnell durch Oxydation zerstört, und das dabei erzeugte Wasserstoffgas verunreinigte die ausgetriebene Kohlensäure. Letztere selbst wird in der Weißglühhitze zum Teil in Kohlenoxyd und freien Sauerstoff zerlegt, von denen letzterer auf das Metall zerstörend einwirken kann.

Retorten aus feuerfesten Stoffen waren aus dem Grunde nicht geeignet, weil diese Materialien, namentlich in der Hitze, porös sind und die Verunreinigung der Kohlensäure durch von außen in die Retorten

hineindiffundierende fremde Gase nicht verhindern. — Die Apparate, welche zur Gewinnung reiner Kohlensäure durch Glühen des Kalziumkarbonats konstruiert wurden und für welche Patente erworben sind, sollen nachstehend nur kurz erwähnt werden.

Ein von G. A. Schütz in Wurzen konstruierter Apparat (D. R. P. 79.311) bestand im wesentlichen aus einer rotierenden von außen erhitzten Retorte, in der das gemahlene Karbonat mittels eines Gitterrostes mechanisch durchgerührt wurde.

Auch A. von Berkel und R. Fließ wollten eine drehbare Retorte von außen erhitzen und dieselbe zwecks besseren Durcheinandermischens des feingepulverten geglühten Karbonats mit vertikalen Rippen versehen (D. R. P. 81.678).

A. Knoop erwarb Patente für zwei verschiedene Apparate. Der ältere (D. R. P. 79.407) bestand aus einem Ofen, dessen wesentlichster Teil ein auf Rollen oder Walzen gesetzter eiserner Glühkasten mit schrägem Boden war. Dieser Kasten wurde von außen geheizt und beständig in schüttelnder Bewegung gehalten, während das, am höheren Ende unter Luftabschluß eingeführte, gepulverte Material die Glühplatte passierte, um am tieferen Ende wieder auszutreten.

Der zweite Apparat (D. R. P. 89.592) bestand aus einem flachen, kreisrunden Behälter, auf dessen horizontalem Boden das in dünner Schicht ausgebreitete, feinpulverige Karbonat während des Glühens durch eine drehbare Spirale langsam weiter geschoben werden sollte.

Nach einem deutschen Patent, Nr. 90.966, wollte William Rowland Taylor in Rochester aus einem Gemisch von Kalkkarbonat und Ton geformte Ziegel in Retorten mit den abgehenden Feuergasen eines Zementofens erhitzen, um Kohlensäure zu gewinnen und um die gebrannte Masse zur Zementfabrikation zu verwenden.

John Henry Johnson wollte nach einem englischen Patente aus Dolomit in folgender Weise reine Kohlensäure gewinnen. Das Mineral sollte in

liegenden Retorten bis zur Rotglut erhitzt und durch die glühende Masse ein Strom von überhitztem Wasserdampf geführt werden. Da überhitzter Wasserdampf aus rotglühendem Kalziumkarbonat die Kohlensäure auszutreiben vermag, so wäre das Verfahren ausführbar gewesen, wenn sich nicht besondere Schwierigkeiten in den Weg gestellt hätten. Verfasser hatte selbst Gelegenheit, Versuche mit einem Johnson'schen Apparate anzustellen. Die Kohlensäure entwickelte sich ziemlich gut; aber sie war nicht rein. Der Wasserdampf zersetzte sich an den glühenden Metallwänden unter Bildung von Wasserstoffgas, welches sich mit der Kohlensäure vermischte. Die gebrannten Steine behielten Kerne von unzersetztem Karbonat. Die eiserne Retorte wurde schnell zerstört.

Alle Versuche, durch Glühen in Retorten aus dem Kalziumkarbonate reine Kohlensäure zu gewinnen, sind bisher mißglückt und dürften derartige Bestrebungen auch fernerhin aussichtslos sein.

3. Verfahren von Luhmann und Schütz.

Bei den bisher erwähnten Verfahren war das Karbonat in Behältern (Retorten) eingeschlossen. Das Material wurde in der Weise erhitzt, daß man Feuergase von außen mit den Retortenwänden in Berührung brachte. Der Gedanke, die Wärme durch erhitzte Kohlensäure auf das Karbonat zu übertragen, lag einer Erfindung zu Grunde, nach welcher in folgender Weise reine Kohlensäure aus dem Kalkstein gewonnen werden sollte. Ein Teil der aus dem Karbonat ausgeschiedenen Kohlensäure, eventuell mit Wasserdampf gemischt, sollte durch vorher in Glühhitze gebrachte, mit Ziegeln gitterförmig gefüllte Kammern geleitet und mit dem Kalkstein in innige Berührung gebracht werden, um diesen soweit zu erhitzen, daß die Kohlensäure ausgetrieben wird. Zum Erhitzen der beiden Kammern sollten abwechselnd die Feuergase eines Generatorofens durch die Ziegelfüllung geführt und dann abwechselnd die zu erhitzende Kohlensäure durch dieselben Räume geleitet und in

den Kalkofen getrieben werden. Das Verfahren konnte sich deshalb nicht bewähren, weil die Hitze nicht genügend übertragen werden konnte. Außerdem wurde die ausgetriebene Kohlensäure durch die in den Heizkammern zurückgebliebenen Feuergase im hohen Grade verunreinigt, so daß der Zweck, reine Kohlensäure aus dem Kalkstein zu gewinnen, nicht zu erreichen war. Das Heizmaterial konnte sehr wenig ausgenützt werden. Aus diesem Grunde wäre das Verfahren allein schon unrentabel gewesen, ganz abgesehen von den erwähnten Mängeln.

Das Verfahren von Luhmann und Schütz bewirkt die Übertragung der Wärme auf das in einem Schachtofen eingeschlossene Kalzium- oder Magnesiumkarbonat dadurch, daß reine oder mit Wasserdampf gemischte Kohlensäure im Kreislauf erst in einem Röhrensystem durch eine Feuerung von außen erhitzt und dann durch das Karbonat geleitet wird, um auch dieses zum Austreiben der Kohlensäure in Glühhitze zu bringen.

Zur Ausführung dieses Verfahrens dient der durch Fig. 13 abgebildete Apparat, der aus drei Hauptteilen, einem Schachtofen, einem Heizofen und einem Exhaustor zum Bewegen des zirkulierenden Gases besteht.

Der Schachtofen I hat folgende Einrichtung. Die ringförmige Ofenmauerung aus feuerfesten Steinen ist in einem dichten, zylindrischen, eisernen Mantel so eingeschlossen, daß sich zwischen Mauerwerk und Mantelwand ein, die Wärme schlecht leitendes, Futter befindet. Der Schacht verengt sich nach oben hin etwas. Das in kleinere Stücke zerschlagene Karbonat wird mit Hülfe eines Fülltrichters in den Ofen eingeführt. Während die untere Öffnung des Trichters durch den mittels Hebel beweglichen Konus geschlossen ist, wird das Material durch die Füllöffnungen eingetragen. Nachdem durch von unten emporsteigende Kohlensäure die Luft aus dem Fülltrichter verdrängt und dieser dicht verschlossen ist, läßt man durch Senken des Konus die Steine in den Ofen hinabrutschen. Die Füllung des Schachtes ruht auf einem Drehrost, dessen

Stabenden mittels Stopfbüchsen durch den Eisenmantel nach außen geführt sind, damit sie durch einen Schlüssel gedreht werden können. Anstatt auf einen Drehrost kann die Kalksteinsäule auch auf schiefe Ebenen aus feuerfestem Mauerwerk gestützt werden. Unten wird der Schachtraum umschlossen durch einen doppelwandigen Einsatz aus Eisenblech, welcher zum Abkühlen des ausgeglühten Karbonats mittels Wasser oder Gas dienen soll. Derselbe ist nach unten hin konisch verengt. Die Entleerungsöffnung wird dicht verschlossen gehalten. Durch besondere Einrichtungen wird verhindert, daß während des Entleerens keine atmosphärische Luft in den Ofen gelangen kann.

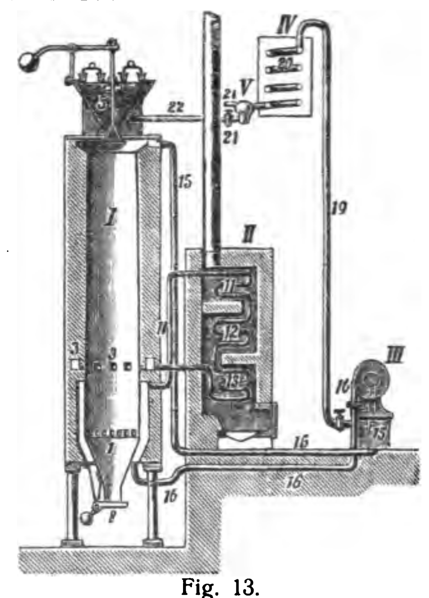


Fig. 13.

Der Heizofen II, welcher in der Zeichnung mit einer gewöhnlichen Feuerung versehen ist, wird am besten durch Gasfeuer erhitzt. In demselben befindet sich ein System vielfach gewundenerHeizröhren, welche einerseits mit dem Exhaustor III und andererseits mit dem unteren Teile des Schachtofens I verbunden sind.

Diese Röhren müssen aus geeignetem Material, wie Porzellan, Chamotte, welches sehr hohe Hitzgrade aushalten kann, hergestellt sein, wenn die Kohlensäure aus Kalkstein ausgetrieben werden soll. Wenn der Schachtofen mit Magnesit gefüllt wird, genügen auch Röhren aus Gußstahl. Die Rohrleitung für das zirkulierende Gas verbindet die drei Hauptteile des Apparats

in folgender Weise. Das oben in den Schachtraum einmündende Rohr 15 ist das Saugrohr für den Exhaustor. Das Druckrohr 16 desselben, in welches der Einsatz unten im Schachtofen eingeschaltet ist, findet oben im Ofen II im Heizrohr 11, 12, 13 seine Fortsetzung und sein Ende mündet in den ringförmigen Kanal 3, welcher durch zahlreiche Löcher mit dem Schachtraum in Verbindung steht. Von dem Druckrohr 16 zweigt sich ein Rohr 19 ab, welches in IV zu einer Kühlschlange 20 gestaltet ist und mit seiner Fortsetzung 21 nach einem Gasometer hinführt. V ist ein Abscheider für Kondenswasser, welches sich in der Kühlschlange 20 aus dem durchstreichenden Gase abscheidet und durch das Rohr 22 fortgeleitet wird.

Mit dem beschriebenen Apparate wird in folgender Weise gearbeitet. Selbstverständlich muß zuerst aus allen Hohlräumen des Schachtofens und der damit verbundenen Rohrleitungen die Luft durch reine Kohlensäure verdrängt werden. Sobald die Gasfeuerung des Ofens II entzündet ist, muß auch der Exhaustor in Bewegung gebracht werden. Dieser bewirkt einen Kreislauf der oben aus dem Schachtofen abgesogenen Kohlensäure durch das oben beschriebene Rohrsystem. Auf diesem Wege wird das Gas in dem Heizrohre des Ofens II erhitzt und gelangt glühend heiß unten in den Schachtofen, um beim Aufsteigen in demselben an die Kalksteine seine Hitze abzugeben. Nach und nach steigert sich die Hitze und es bildet sich im Schachte eine Glühzone, in welcher die Kohlensäure aus dem Karbonate ausgetrieben wird. Das aufsteigende heiße Gas, mit dem sich auch die ausgetriebene Kohlensäure mischt, gibt weiterhin seine Wärme an die Steine ab und wärmt dieses Material vor, so daß seine Temperatur nach unten hin immer höher wird und in der Glühzone das Maximum erreicht. Das Kohlensäuregas dagegen verliert nach oben hin immer mehr an Wärme und ist, wenn es in den Exhaustor eintritt, soweit abgekühlt, daß es diesen nicht mehr zerstören kann. Auf dem Wege vom Exhaustor nach dem Heizofen wird das Gas in dem Einsatz durch die Hitze des

gebrannten Kalks vorgewärmt. Der durch das Brennen des Kalksteins entstehende Überschuß an Kohlensäure wird durch die Rohrleitung 19, 20, 21 kontinuierlich einem Gasometer zugeführt. Der gebrannte Kalk wird periodisch mittels Drehrost nach unten gebracht und unter Luftabschluß aus dem Ofen entfernt. Bei einer neueren Ofenkonstruktion ist der Drehrost vermieden.

Der Kühler IV soll dazu dienen, den Wasserdampf aus der nach dem Gasometer fortgeleiteten Kohlensäure zu kondensieren, wenn das in den Heizröhren zirkulierende Gas ein Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf ist. Das abgeschiedene, luftfreie Kondenswasser soll auf irgend eine Weise durch die Hitze des Ofens wieder in Dampf verwandelt und dieser dem zirkulierenden Gase zugeführt werden.

Zur Vermeidung der Schwierigkeit, die Heizrohre für sehr hohe Temperaturen genügend widerstandsfähig einzurichten, dient folgender Zusatz des Verfahrens. Das zirkulierende Gas wird im Ofen II nur soweit erhitzt, als gewöhnliche Stahlrohre, welche auch noch emailliert sein können, solches aushalten. Die nun noch fehlenden Hitzegrade werden im Schachtofen selbst dadurch erzeugt, daß man elektrolytisch erzeugten Wasserstoff und Sauerstoff, getrennt von einander, aus besonderen Leitungen in die Glühzone einströmen läßt, um hier durch Verbrennen, unter gleichzeitiger Wasserdampfbildung, die erforderliche Temperatursteigerung zu bewirken. Auch durch Verbrennen von Wassergas und aus flüssiger Luft billig erzeugtem Sauerstoff, welche beide gleicher Weise getrennt eingeführt werden, kann in der Glühzone des Schachtofens die erforderliche Weißglut hervorgerufen werden.

c) Herstellung von Kohlensäure durch Glühen von Magnesit.

Wenn Magnesit, das aus Magnesiumkarbonat bestehende Mineral, in Retorten geglüht wird, so entweicht bei einer Temperatur von 600—700° C die Kohlensäure in fast reinem Zustande und der Rückstand besteht aus Magnesiumoxyd. Das in Stücken in

die Retorten eingebrachte Mineral zerfällt hierbei zu einem Pulver; es verhält sich anders als der Kalkstein, welcher durch das Brennen in seiner stückigen Beschaffenheit nicht wesentlich verändert wird.

Wie schon früher bemerkt wurde, hat dieses Verfahren sehr viele Übelstände. Da die Heizflächen der Retorten verhältnismäßig nur gering sind, so kann das Brennmaterial nur sehr wenig ausgenutzt werden. Die Retorten hat man aus Schamotte, Eisen und Gußstahl hergestellt. Die Tonretorten sind zu porös und lassen einerseits viel Kohlensäure entweichen, während andererseits fremde Gase in die Retorten hineindiffundieren und die Kohlensäure verunreinigen. Die dickwandigen gußeisernen Retorten hatten nur geringe Haltbarkeit und waren oft nach wenigen Tagen schon unbrauchbar geworden. Da das Mineral, wenn es auch lufttrocken ist, immer noch hygroskopische Feuchtigkeit enthält, so geht an den inneren glühenden Retortenwänden die Zersetzung des Wassers in der Weise vor sich, daß der Sauerstoff sich mit dem Eisen verbindet und der Wasserstoff sich der ausgetriebenen Kohlensäure beimischt. Während so das Metall der Retorte im Innern oxydiert wird, bewirken die Feuergase, namentlich die Stichflamme, von außen die schnelle Zerstörung der eisernen Retortenwände.

Stählerne Retorten zeigten sich zwar widerstandsfähiger; aber die erwähnten Übelstände blieben doch bis zu einem gewissen Grade bestehen.

Um das Verfahren zu einem brauchbaren umzugestalten, ist folgendes erforderlich:

1. Der Magnesit muß, bevor er in die Retorten eingefüllt wird, bei 120° längere Zeit getrocknet und noch heiß in die Behälter gebracht werden.

2. Das Erhitzen der Retorten ist durch Generatorfeuerung zu bewirken, damit die von überschüssigem Sauerstoff frei gehaltenen Feuergase das Metall der Retorten von außen nicht verbrennen können.

3. Um das Brennmaterial genügend auszunützen, werden die Feuergase, welche beim Durchstreichen des Retortenofens noch wenig von ihrer Wärme ver-

loren haben, zum Heizen von Dampfgeneratoren verwendet. Hierdurch wird zum Teil die Kraft erzeugt, welche zum Treiben der Verflüssigungsmaschinen und Pumpen erforderlich ist.

4. Da die letzten Teile der Kohlensäure aus dem Magnesit nur bei starker Glühhitze (bis 700°) entweichen, so ist es besser, zur Schonung der Retorte die Temperatur nur bei 600° zu halten. Die wenigen Prozente der zurückgebliebenen Kohlensäure werden für die meisten Zwecke nicht hinderlich sein. In den Fällen, wo der gebrannte Magnesit ganz kohlensäurefrei verlangt wird, kann das gebrannte Material in einer besonderen Ofenabteilung noch der direkten Hitze der Gasfeuerung ausgesetzt werden, um die letzten Teile des Gases auszutreiben. Wenn in dieser Weise verfahren wird, haben die gußstählernen Retorten eine Dauer von 1—2 Jahren.

Eine Anlage zum Brennen von Magnesit in Retorten bei gleichzeitiger Gewinnung reiner flüssiger Kohlensäure ist in folgender Weise eingerichtet:

In einer Gasfeuerung wird das Brennmaterial nicht auf dem Roste vollständig verbrannt, so daß der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydiert wird. Man führt vielmehr die Verbrennungsluft durch eine starke Schicht des glühenden Feuerungsmaterials, damit die anfangs gebildete Kohlensäure beim weiteren Durchstreichen durch das glühende Material sich mit soviel Kohlenstoff verbindet, daß aus 1 Molekül Kohlensäure 2 Moleküle Kohlenoxydgas gebildet werden. Dieses in dem Gaserzeugungsofen (Generator) erzeugte Kohlenoxydgas, bezw. Gemenge von diesem mit Wasserstoffgas, welches durch Zersetzen von Wasserdampf in der glühenden Koksschicht gebildet wurde, wird mit soviel Luft vermischt, daß deren Sauerstoff zum Verbrennen des Kohlenoxyds zu Kohlensäure, bezw. des Wasserstoffs zu Wasser, ausreicht. Diese Gasverbrennung geht in dem Retortenofen vor sich und wird dadurch die Hitze erzeugt, welche zum Austreiben der Kohlensäure aus dem Magnesit erforderlich ist. Die Feuerung wird so reguliert, daß die Temperatur

im Magnesitofen konstant auf 600° gehalten wird. Um dieses zu ermöglichen, müssen sowohl für die zur Gaserzeugung dienende Luft (Primärluft) als auch die zur Gasverbrennung erforderliche Luft (Sekundärluft) Reguliervorrichtungen vorhanden sein. In den Fällen, wo man höhere Hitzegrade erzielen will, werden die Gase entsprechend vorgewärmt. In allen Fällen ist dafür zu sorgen, daß das Gas mit der Verbrennungsluft gut gemischt wird. Es empfiehlt sich, den Zug des Magnesitofens durch einen Ventilator zu bewirken, der sowohl dem Generator als auch dem Retortenofen die Luft in genau regulierten Mengen zuführt und die Abhitze dem Dampfkessel zutreibt, der auch noch mit einer direkten Feuerung versehen ist.

Die Verbrennung in dem Retortenofen wird so bewirkt, daß kein überschüssiger Sauerstoff mit den Retorten in Berührung kommt. Man hat es in der Hand, die Flamme sogar durch überschüssige, nicht zur Verbrennung gelangende Gasteile reduzierend zu machen, so daß jede schädliche Einwirkung auf das Retortenmetall ausgeschlossen ist.

Um noch zurückgebliebene geringe Mengen Kohlensäure aus den Retortenrückständen auszutreiben, tut man gut, zwischen Retortenofen und Dampfkessel einen Herdofen nach Art der bekannten Flammöfen einzuschalten. Auf der Sohle dieses Ofens wird der aus den Retorten entleerte gebrannte Magnesit in nicht zu dicker Schicht gleichmäßig ausgebreitet. Durch die darüber hinstreichenden glühenden Gase, deren Hitze man durch Zumischen von Luft, zwecks Verbrennens eines vorhandenen Gasüberschusses, noch verstärken kann, wird das Material auf der Herdsohle gründlich ausgeglüht und von aller Kohlensäure befreit.

Um die Retorten schnell füllen und entleeren zu können, werden sie in dem Ofen so in vertikaler Stellung angeordnet, daß man dieselben in kreisrunde Löcher der Ofendeckplatte einhängt. Durch Flanschenringe an den oberen Enden werden sie in ihrer Lage festgehalten. Oben und unten sind verschließbare Öffnungen zum Füllen und zum Entleeren. Die unteren

Enden ragen aus der unteren Ofenwand etwas in einen Hohlraum hinein, in welchen der Retorteninhalt in eiserne Wagen entleert werden kann, nachdem die Verschlüsse gelöst worden sind. In die von der Hitze nicht berührten unteren Enden der Retorten füllt man ausgeglühtes Material, damit der frische Magnesit überall in gleichmäßige Hitze gebracht werden kann. Man gibt den Retorten zweckmäßig eine solche Form, daß ihr Querschnitt oval erscheint. Die Hitze kann dann das Material schneller durchdringen.

Die ausgetriebene Kohlensäure wird durch Rohre an den oberen Enden der Retorten nach einen Skrubber hingeführt, in dem sie abgekühlt und von dem mitgerissenen Staube gereinigt wird. Das so gewaschene Gas wird unter einer Gasometerglocke gesammelt, aus der es ein Vorkompressor absaugt, und auf 1 bis 2 Atm. verdichtet, den Verflüssigungsmaschinen kontinuierlich zuschiebt.

Der Magnesit ist ein Mineral, das in Schlesien und in österreichischen Provinzen gewonnen, in größeren Mengen aber aus Griechenland (Euböa) eingeführt wird. Der gebrannte Magnesit findet zu vielen Zwecken Verwendung. Um denselben herzustellen werden jährlich viele Tausend Tonnen Magnesit in gewöhnlichen Öfen gebrannt, wobei die Kohlensäure mit den Ofengasen in die Luft entweicht. Wenn dieses Material nach dem oben beschriebenen Verfahren verarbeitet würde, so könnte als wertvolles Nebenprodukt mehr flüssige Kohlensäure gewonnen werden, als ganz Deutschland verbraucht. Da die Kosten des Brennens auf den gebrannten Magnesit geschlagen werden können, so fällt die Kohlensäure dabei ziemlich kostenlos ab. Die Magnesitgesellschaften liefern den Magnesit franko und nehmen das gebrannte Material zum Preise des Rohmaterials ab Fabrik wieder zurück. Wenn der Kohlensäurefabrikant den gebrannten Magnesit nicht selbst verwerten oder verkaufen will, so sind die Kosten für das Brennen nur gering anzurechnen, da die Hitze zur Erzeugung des Betriebsdampfs für die Verflüssigung ausgenützt wird.

Kapitel IV.

Die Gewinnung der Kohlensäure aus Gasgemischen.

Mit anderen Gasen gemischt tritt die Kohlensäure oft als Nebenprodukt auf. Beim Verbrennen von Kohle oder der kohlehaltigen organischen Stoffe ist die Kohlensäure stets ein Bestandteil der gasförmigen Verbrennungsprodukte. Die Kalkofengase sind besonders reichhaltig an Kohlensäure. Wir haben auch früher gesehen, daß dieses Gas bei der alkoholischen Gärung entsteht und bis heute ein fast unbenutzt gebliebenes Nebenprodukt der Brauereien, Brennereien und Weinkeltereien geblieben ist. Um die reine Kohlensäure aus den Gasgemischen abzuscheiden, kann man zweierlei Wege einschlagen, einen physikalischen und einen chemischen.

A. Physikalische Ausscheidung der Kohlensäure aus Gasgemischen.

Eine sehr unvollkommene Methode, kleine Mengen von Luft aus der Kohlensäure zu entfernen, ist die folgende. Wenn wenige Prozent von Gasen, welche nur bei sehr niedrigen Temperaturen und hohen Drucken flüssig werden, der Kohlensäure beigemischt sind, so ist die Verflüssigung der letzteren bei entsprechend höherem Druck doch ausführbar. In den Stahlflaschen, in welche das flüssige Produkt hineingepreßt worden ist, sammelt sich über der flüssigen Kohlensäure ein Gemisch von hochgespannten Gasen, welche aus Luft und Kohlensäure bestehen. Etwas Luft bleibt selbstredend in der Flüssigkeit gelöst. Wenn das Ventil der aufrecht stehenden Stahlflasche

etwas geöffnet wird, so entweicht ein Teil des komprimierten Gases, der sofort wieder durch Expandieren einer entsprechenden Menge flüssiger Kohlensäure ersetzt wird. Auf diese Weise wird die durch das Ventil zugleich mit einer größeren Menge Kohlensäure entweichende Luft nach und nach durch immer reinere Kohlensäure ersetzt. Dabei wird die Verdampfungs-

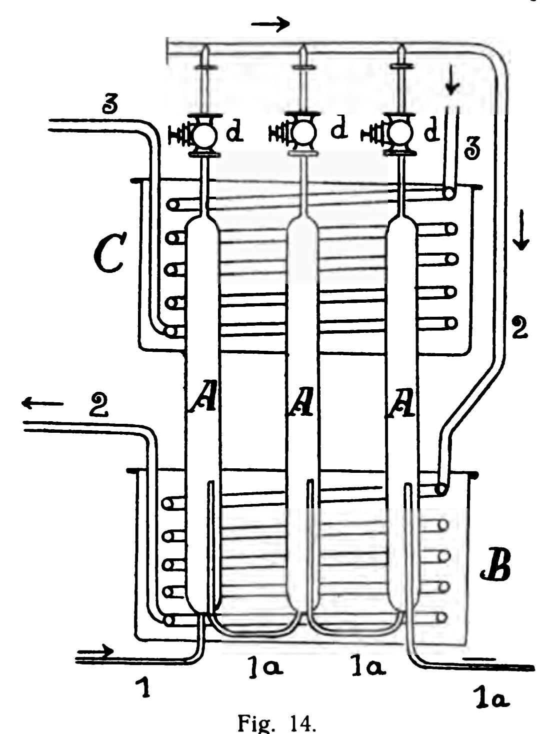


Fig. 14.

wärme aus den Wänden der Stahlflasche und aus deren flüssigen Inhalt entnommen und eine starke Abkühlung des letzteren bewirkt. Wenn das Abblasen genügend lange fortgesetzt worden ist, erstarrt die noch in der Flasche vorhandene Kohlensäure zu einer festen Masse, welche nur langsam in Gasform zurückgehen kann.

Nach genügend langem Abblasen ist die in der Stahlflasche zurückgebliebene Kohlensäure fast luftfrei geworden. Es ist aber bei diesem Reinigungsverfahren ein beträchtlicher Teil flüssiger Kohlensäure verloren gegangen.

In vollkommenerer Weise wird diese Reinigung der verflüssigten Kohlensäure von beigemengter Luft in einem von Dirk Byl de Vroe in Wurzen i. S. konstruierten Apparate (D. R. P. 92.468) bewirkt, dessen Einrichtung durch Fig. 14 veranschaulicht wird. Da bei atmosphärischer Spannung der Siedepunkt der flüssigen Kohlensäure bei —78,2° C, der des Stickstoffs bei —194,4° C liegt, so ist letzterer bei der für die fabrikmäßige Kohlensäure-Verflüssigung üblichen Temperatur und Spannung noch gasförmig. Er muß daher, gemischt mit hochgespannter gasförmiger Kohlensäure, durch geeignete Ventile entweichen. Man verfährt dabei in folgender Weise. Die flüssige Kohlensäure wird durch Rohr 1 von unten in das erste der drei Gefäße A eingeführt. Sie steigt darin langsam empor und gibt dabei dem Stickstoff, bezw. den Luftbestandteilen Gelegenheit, in den oberen Teil des Gefäßes A zu entweichen. Die Kohlensäure fließt durch Rohr 1a in das folgende Gefäß, wo die Trennung in gleicher Weise erfolgt u. s. w. Sie soll begünstigt werden dadurch, daß man den oberen Teil der Gefäße A in einen Trog C verlegt, der vermittels des Heizrohrs 3 und irgend eines beliebigen Wärmeübertragers warm gehalten wird. Die Wirkung dieser Erwärmung dürfte wohl nur die sein, daß dadurch das Verstopfen der Abblaseventile d durch feste Kohlensäure verhindert wird. In gleicher Weise wird für eine Abkühlung der unteren Teile der im Troge B zwischen der Kühlschlange 2 liegenden Gefäße A gesorgt. Als Kühlmittel dient das durch die Ventile d entweichende Gasgemisch aus Stickstoff und Kohlensäure. Dasselbe wird, um die Kohlensäure wieder zu gewinnen, aufgefangen und auf Kohlensäure aufs neue verarbeitet.

Da der Druck der flüssigen Kohlensäure um so niedriger liegt, je mehr die Abkühlung sich der Temperatur —78,2° C nähert, bei welcher die Spannung

dem gewöhnlichen Luftdruck gleich ist, so ist die Menge der mit dem Stickstoff verloren gehenden Kohlensäure um so geringer, je mehr die Temperatur und die Spannung vermindert werden kann. Es dürfte sich daher empfehlen, nicht die oberen Teile der Behälter A, sondern lediglich die Ventile d zu erwärmen, um das Verstopfen derselben durch feste Kohlensäure zu verhindern.

Da die Löslichkeit der einzelnen Gase des Gemischs, aus denen die Kohlensäure ausgeschieden werden soll, in Wasser oder Alkohol nur sehr gering, die der Kohlensäure aber ziemlich bedeutend ist, so kann auf dieselbe ein Reinigungsverfahren basiert werden. Um größere Mengen Kohlensäure auflösen und später leichter wieder ausscheiden zu können, wird das Gasgemenge vorher auf 5—10 Atm. verdichtet und das Volumen desselben entsprechend vermindert. Das Verfahren und der Apparat ist zum Zweck der Reinigung mancher Kohlensäure der Gasquellen auf Seite 19 bereits beschrieben und der zur Ausführung desselben dienende Apparat durch Fig. 3 veranschaulicht worden. Es soll hier nur kurz wiederholt werden, in welcher Weise solche Gasgemische, deren Hauptbestandteil Kohlensäure ist, zur Gewinnung der letzteren in reiner Beschaffenheit behandelt werden.

Das Rohgas muß zuvor auf etwa 10 Atm. verdichtet und nachdem es in einem, von kaltem Wasser umflossenen Spiralrohr gut abgekühlt ist, durch c in den Absorber A (Fig. 3 auf S. 19) gepreßt werden. Auf dem Wege nach oben wird die Kohlensäure nebst kleineren Luftmengen in dem auf der Koksfüllung herabrieselnden Wasser aufgelöst, während die nicht absorbierte Luft nebst etwas Kohlensäure durch ein auf etwas niedrigeren Druck eingestelltes Federdruckventil k kontinuierlich abgeblasen wird. Das mit Kohlensäure gesättigte Wasser wird auf dem Wege nach unten beim Herabrieseln über die Koksfüllung in B und in dem Sammelraum selbst noch durch reine Kohlensäure, welche durch i eingetrieben, in feinen Blasen aufsteigt und die Zwischenräume der Koks-

säule in B anfüllt, von den letzten Spuren der aufgelösten Luft befreit und strömt, durch ein Schwimmerventil reguliert, durch f und die Brause g in den Entgaser C aus. Da in diesem nur gewöhnlicher Atmosphärendruck herrscht, so wird beim Herabrieseln über die rauhen Flächen der Koksfüllung soviel reines Kohlensäuregas ausgeschieden, daß das Wasser nur noch soviel von diesem Gase enthält, als es bei gewöhnlichem Druck noch zu lösen vermag. Die frei gewordene Kohlensäure entweicht nach einem Gasometer, das entgaste Wasser sammelt sich unten in C und wird durch eine Pumpe D kontinuierlich wieder durch m in den Absorber A zurückgedrückt.

Die Kosten, welche dieses Verfahren erfordert, würden im wesentlichen für die Krafterzeugung zum Treiben des Kompressors und der Wasserpumpe zu verausgaben sein. Das Verdichten des Gasgemisches erfordert umso mehr Kraft, je mehr verunreinigende Gase der Kohlensäure beigemengt sind.

Das Verfahren ist sehr geeignet, die in den Gärungsindustrien abfallende Kohlensäure sowohl von Luftbestandteilen, als auch von riechenden organischen Stoffen zu reinigen. Letztere können durch oxydierende Körper, welche in der Absorptionsflüssigkeit aufgelöst sind, zerstört werden. Selbst aus den Kalkofengasen, welche etwa 30—32 Volumprozente Kohlensäure enthalten, ließe sich noch mit Vorteil das reine Gas nach diesem Verfahren gewinnen. Das Verdichten von $1^1/_2$ m^3 Kalkofengas, woraus 1 kg Kohlensäure zu gewinnen ist, auf 10 Atmosphären, dürfte bei dreistufiger Komprimierung etwa $^1/_2$ Pferdekraftstunde und das Bewegen der Wasserpumpe höchstens ein Fünftel dieser Kraft erforderlich machen.

B. Gewinnung der Kohlensäure aus Gasgemischen auf chemischem Wege.

In diesem Kapitel sollen die Verfahren beschrieben werden, nach denen aus kohlensäurehaltigen Gasgemischen, welche durch Verbrennen von Kohlenstoff durch den Sauerstoff der Luft entstanden sind, unter

Anwendung chemischer Agentien, reine Kohlensäure gewonnen wird. Es gehört hierher auch die in gleicher Weise ausgeführte Verarbeitung der Kalkofengase, bei denen der Gehalt an Kohlensäure noch durch das aus dem Karbonat ausgetriebene Gas erheblich größer geworden ist.

Bei dieser Gewinnung von Kohlensäure ist dreierlei zu entscheiden: Die Erzeugung des Gasgemisches, die chemische Bindung der Kohlensäure durch geeignete Salzlösungen und das Austreiben der Kohlensäure durch Erhitzen der Laugen.

In welcher Weise für diese Fabrikation geeignete Gasgemische entstehen, ist bereits erwähnt bezw. ausführlich beschrieben worden. Als solche sind die Gärungskohlensäure, die mit Stickstoff und Luft stark verunreinigte natürliche Kohlensäure und das Kalkofengas zu nennen. Wir haben hier nur noch die Herstellung der sogenannten Koksgase, welche durch Verbrennen von Koks durch den Sauerstoff der Luft entstehen, zu beschreiben.

1. Koks und Koksverbrennungsgase.

Koks wird bekanntlich aus der Steinkohle in der Weise gewonnen, daß letztere bei Luftabschluß stark erhitzt wird. Hierbei werden alle, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthaltenden, Bestandteile in flüchtige Produkte zerlegt, welche als Gase und Dämpfe entweichen. Die größere Menge des Kohlenstoffs, die mineralischen Stoffe (Asche), sowie ein Teil des Schwefels verbleiben in dem Koks genannten Rückstande. Im Durchschnitt entweichen beim Verkoken der Steinkohle 30—32 Proz. flüchtige Substanzen mit 19—22 Proz. brennbaren Gasen und Dämpfen. Der Rückstand ist je nach der Kohlensorte verschieden. Die beim Verbrennen zerfallenden Steinkohlen liefern kleinstückigen Koks, die Sinterkohlen geben ein zusammenhängendes und die Backkohlen ein zusammengeschmolzenes Produkt (Backkoks). Letzteres ist porös, eisengrau, seidenglänzend und hat ein spezifisches Gewicht von 0,35 bis 0,50.

Die Bestandteile eines guten Materials sind folgende:

Kohlenstoff	75—93,0	Prozent
Wasserstoff	2—2,5	„
Sauerstoff, Stickstoff und hygroskopische Feuchtigkeit .	5—10	„
Aschengehalt	1—12	„

Koks mit mehr als 12 Proz. Asche ist für die Kohlensäurefabrikation nicht mehr geeignet. Im Freien lagerndes und dem Regen ausgesetztes Material nimmt 18—20 Proz. Wasser auf. Es ist daher beim Ankauf darauf zu sehen, daß frischer, möglichst wasserfreier Koks geliefert wird, und daß der Aschengehalt eine bestimmte Maximalgrenze nicht übersteigt.

Alle Kohlensorten enthalten mehr oder weniger Doppelt-Schwefeleisen. Bei der Verkokung wird 1 Molekül Schwefel ausgetrieben, so daß Einfach-Schwefeleisen zurückbleibt. Da der Schwefelgehalt beim Verbrennen des Koks durch Bildung von schwefliger Säure sich mit den Verbrennungsgasen mischt, so sind zur Kohlensäurefabrikation solche Kokssorten am besten geeignet, welche aus schwefelarmen Steinkohlen gewonnen werden. Wenig Schwefel ist in der schlesischen und in der englischen Gaskohle enthalten.

Man verwendet wohl Gaskoks, der immer in kleineren Stücken zu haben ist und nicht zerkleinert zu werden braucht. Vorzuziehen ist aber stets der Zechenkoks, welcher durchschnittlich von besserer Beschaffenheit ist. Derselbe muß in ei- bis faustgroße Stücke zerschlagen und durch Sieben von dem Grus befreit werden.

Koks entwickelt beim Verbrennen mit Luft 6500 und bei Dampfgeneratoren effektiv 4500 Calorien Heizkraft; ein Kilogramm des Materials vermag 6—7 kg Wasser in Dampf umzuwandeln. Um 1 kg Koks vollständig zu verbrennen, sind 7,5—8 m^3 Luft von 0^0 C erforderlich. Für die stündliche Verbrennung sind 0,004 m^2 freie oder 0,016—0,02 m^2 totale Rostfläche für jedes Kilogramm Koks zu rechnen.

Da Koks nicht mit langer Flamme verbrennt, so entwickelt sich die Hitze des Koksfeuers auf einem beschränkten Raume. Wenn Dampfgeneratoren mit diesem Material erhitzt werden sollen, so müssen dieselben so eingerichtet sein, daß das Feuer unmittelbar auf die Heizflächen einwirken kann. Die Feuerung ist daher in dem Kessel so anzuordnen, daß sie auf drei Seiten von wasserbedeckten Heizflächen umgeben ist und daß sich unmittelbar den Kessel durchziehende Heizröhren daran anschließen. Sehr geeignet erscheint ein Röhrenkessel, in dessen Vorraum sich die Feuerung befindet.

Beim Verbrennen des Koks ist folgendes zu beachten. Wenn die brennende Schicht regelmäßig 25—30 cm stark erhalten wird, so wird der Sauerstoff der durchstreichenden Luft ziemlich verzehrt. Die Verbrennungsgase enthalten dann den größtmöglichen Kohlensäuregehalt. Bei dünnerer Schicht des Brennmaterials bleibt zu viel Sauerstoff ohne Wirkung. Wenn dagegen die Koksschicht dicker als 30 cm ist, so tritt folgende Erscheinung ein. Zuerst dient der Sauerstoff der durchstreichenden atmosphärischen Luft zur Bildung von Kohlensäure. Sobald der Sauerstoff verzehrt ist, nimmt die Kohlensäure auf ihrem weiteren Wege durch die glühende Koksmasse Kohlenstoff auf und verwandelt sich dadurch in Kohlenoxydgas:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Hierbei entstehen aus 1 Volum Kohlensäure zwei Volumina Kohlenoxydgas.

Da aus dem Schwefeleisen, welches in geringer Menge stets im Koks enthalten ist, in dem reduzierenden Teile der glühenden Koksschicht, der aus dem Schwefeldioxyd ausgeschiedene Schwefel sich mit Kohlenoxyd zu Karbonylsulfid oder Kohlenoxysulfid, COS vereinigt, so ist dieses Gas in den Verbrennungsgasen enthalten, sobald in dickerer Koksschicht ein Teil der Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduziert worden ist. Wir werden später sehen, in welcher Weise das Kohlenoxysulfid im Fabrikbetriebe sich störend bemerkbar machen kann.

Die Verbrennung des Koksmaterials muß nun in der Weise bewirkt werden, daß einerseits das dadurch erzeugte Gasgemisch frei von Kohlenoxydgas und Kohlenoxysulfid ist, und daß andererseits bei fast vollständigem Verbrauch des Sauerstoffs möglichst viel Kohlensäure gebildet wird.

Da beim Verbrennen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff aus 1 Volum dieses Gases 1 Volum Kohlensäure entsteht, so müssen im Koksfeuer, wenn der Sauerstoff vollständig verbraucht wird, aus den 21 Vol. Sauerstoff der zur Verbrennung dienenden Luft genau 21 Vol. Kohlensäure gebildet werden. Im praktischen Betriebe erreicht man dieses Resultat nicht. Bei normaler Verbrennung enthält das entstehende Gasgemisch 18, höchstens 19 Volumprozente Kohlensäure.

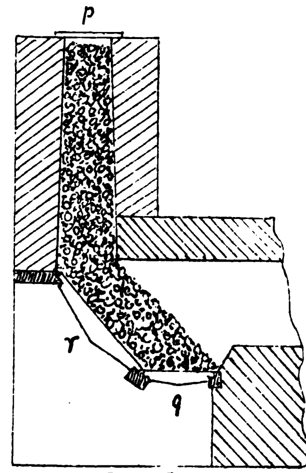


Fig. 15 a.

Die Verbrennung kann nun in zweierlei Weise ausgeführt werden. Entweder richtet man die Feuerung so ein, daß auf einem im Winkel von nahezu 45° geneigten Rost stets eine gleichmäßig 25—30 cm dicke Koksschicht gebildet wird, oder man benutzt eine Gasfeuerung, bei welcher in genügend dicker Koksschicht zuerst Kohlenoxydgas entsteht, welches dann durch eine genau regulierte Luftmenge zu Kohlensäure verbrannt wird. Das letztere Verfahren ist vorzuziehen.

Eine Feuerung nach der ersten Methode wird durch Fig. 15 dargestellt. Der Schachtraum p, in welchen die zu verbrennenden Koksstücke nach Bedarf von oben geschüttet werden, erweitert sich nach unten hin etwas und erreicht hier in der auf der Rostfläche senkrecht stehenden Richtung eine Weite von 25 bis 30 cm. Die Breite des Ofens und die Größe der Rost-

fläche richten sich nach der Menge des zu verbrennenden Materials; für 100 kg stündlich zu verbrennenden Koks sind 2 m^2 totale Rostfläche erforderlich. Durch die untere Weite des Schachts wird bewirkt, daß auf der schiefen Ebene der Rostfläche die Koksstücke immer in gleichmäßig dicker Schicht von 25—30 cm nachrutschen. Das Feuer muß gut gepflegt und von der Asche gereinigt werden. Die an den Roststäben sich ansetzenden Schlacken sind sorgfältig mittels Schüreisen und Haken zu entfernen.

Für die Gasfeuerung kann der Ofen im wesentlichen dieselbe Einrichtung erhalten; (s. Fig. 15 b) nur muß der Schacht p unten so weit sein, daß die

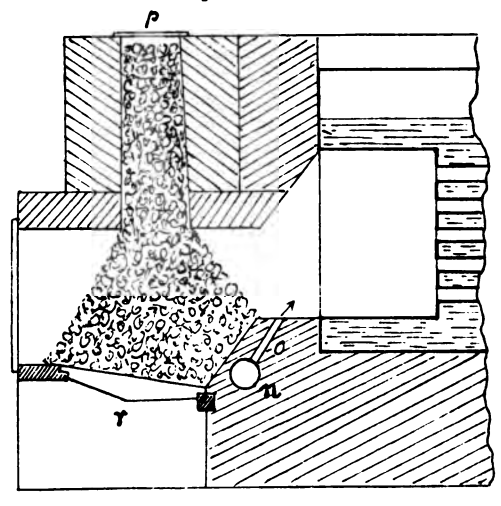


Fig. 15 b.

Koksstücke in viel dickerer Schicht über die Rostfläche gestreut werden, damit in den Verbrennungsgasen die Kohlensäure vollständig in Kohlenoxyd umgewandelt wird. Die Sekundärluft, welche zum Verbrennen des Kohlenoxydgases zu Kohlensäure dient, läßt man durch zahlreiche Öffnungen o eines in oder hinter der Feuerbrücke angeordneten Zuführungsrohres n einströmen, damit sie sich mit dem Gase mischen und

der Sauerstoff das Kohlenoxydgas zu Kohlensäure oxydieren kann.

Die Bewegung des Gasgemisches und damit der Luftzug des Ofens wird durch ein Zylindergebläse oder durch einen Exhaustor bewirkt. In den meisten Fällen genügt der letztere. Da der Widerstand, den die durchgesogene Luft in der Koksfüllung findet, ziemlich konstant bleibt, so ist nur für genaue Regulierung der Sekundärluft mittels Ventil oder Register in dem Zuführungsrohre zu sorgen. Um das Ventil richtig einstellen zu können, muß das Gas nach der vollkommenen Verbrennung untersucht werden.

Die Untersuchung des Gases.

Meistens genügt eine Kohlensäurebestimmung, welche in folgender Weise ausgeführt werden kann. In der Leitung hinter dem Gebläse ist ein dünnes durch Gase verschließbares Rohr abgezweigt und durch einen Gummischlauch mit dem in Fig. 16 abgebildeten Untersuchungsapparate verbunden. Eine Hahnbüvette b mit hundertteiliger Skala ist mit der Mündung nach unten in einhalb mit Wasser gefülltes Becherglas g so eingetaucht, daß der Nullpunkt mit dem Wasserniveau in gleicher Höhe liegt. Ein Dreiwegehahn h ermöglicht es, einerseits mit dem Stutzen l und andererseits mit dem Gefäße k, welches mit Kalilauge gefüllt wird, die Verbindung herzustellen. Um die Untersuchung auszuführen, wird zuerst der Hahn so gedreht, daß b mit l verbunden ist. Man schiebt nun den Schlauch des Gasleitungsrohrs auf den Stutzen l, damit das Gas eine zeitlang durch die Büvette ausströmen kann. Nachdem auf diese Weise die atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt und dieser mit dem zu prü-

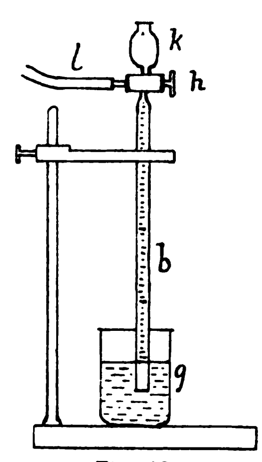


Fig. 16.

fenden Gase gefüllt ist, wird der Hahn geschlossen und, nachdem der Schlauch von l abgezogen ist, so lange vorsichtig geöffnet, bis das Wasser bis zum Nullpunkte in die Büvette eingedrungen ist. Alsdann läßt man, nachdem der Hahn in die geeignete Stellung gebracht ist, aus k langsam Kalilauge in die Büvette einfließen. Sofort wird Kohlensäure durch das Kali gebunden und das eingeschlossene Gasvolumen entsprechend vermindert. Die Flüssigkeit steigt daher in der Büvette so lange aufwärts, als noch Kohlensäure absorbiert wird. Wenn das Steigen aufgehört hat, schließt man h und liest nun an der Skala ab, wie hoch das Wasser gestiegen ist. Haben sich von den 100 Raumteilen 18 mit Wasser gefüllt, so enthält das untersuchte Gasgemisch 18 Volumprozent Kohlensäure.

Für die gewöhnlichen, durch Arbeiter auszuführenden Gasproben genügt der beschriebene Apparat. Da das Gewicht der Wassersäule eine entsprechende Vergrößerung des eingeschlossenen Gasvolums verursacht, so ist das Resultat etwas zu gering. Um die Kohlensäure genau zu bestimmen, muß das Gewicht der anhängenden Wassersäule aufgehoben werden.

Die durch Fig. 17 abgebildete Winkler'sche Gasbüvette ist für genauere Kohlensäurebestimmungen in Gasgemengen besser geeignet, als der oben beschriebene Apparat. Die beiden Schenkel A und B der Büvette sind unten durch ein Kautschukrohr c mit einander verbunden. Das Rohr A hat einen Inhalt von 100 cm^3 und ist mit einer hundertteiligen Skala versehen. Durch Glashähne a und b kann es oben und unten verschlossen werden. Von diesen ist a ein einfacher, b ein Dreiwegehahn, durch welchen nach Belieben eine Verbindung zwischen A und B, sowie zwischen A und dem nach außen ausmündenden Stutzen d hergestellt werden kann. Das Schenkelrohr B ist oben offen und hat unten einen durch Hahn e verschließbaren Ausgangsstutzen. Der Apparat wird durch ein drehbares Stativ gehalten und kann mit Hülfe desselben in jede beliebige Lage gebracht werden.

Um A mit dem zu untersuchenden Gase zu füllen, führt man letzteres durch d ein und läßt es bei geöffnetem Hahne a so lange durchströmen, bis alle Luft verdrängt und A mit reinem Gase gefüllt ist. Alsdann schließt man die Hähne a und b und bringt letzteren dabei in solche Stellung, daß B mit d verbunden ist. Nachdem die Absorptionsflüssigkeit (Kali- oder Natronlauge) in B so lange eingegossen ist, bis sie aus d herausfließt, stellt man den Hahn b so, daß A und B verbunden sind. Jetzt beginnt die Absorption der Kohlensäure, welche durch Bewegen des Apparats befördert wird, und infolge der Volumverminderung dringt die Flüssigkeit in A ein. Wenn die Absorption beendigt ist, bewirkt man durch Ausfließenlassen durch e und eventuell durch Nachgießen, daß die Flüssigkeit in den beiden Schenkelrohren gleich hoch steht. An der Skala kann man jetzt das Volumen des unabsorbiert gebliebenen Gases ablesen und aus der Differenz die Volumprozente der absorbierten Kohlensäure feststellen.

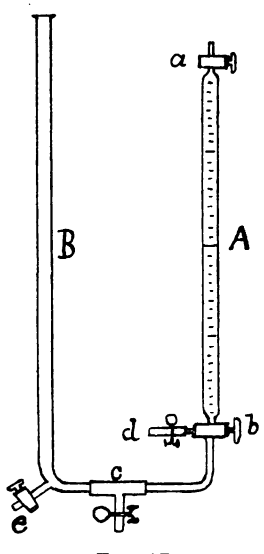


Fig. 17.

Wenn außer Kohlensäure, auch noch Kohlenoxyd oder Sauerstoff in dem Gasgemenge bestimmt werden soll, so führt man die Untersuchung mit der Bunte'schen Büvette aus. Dieselbe ist, wie Fig. 18 veranschaulicht, in folgender Weise eingerichtet. Wie bei der Winkler'schen Büvette ist das Gasmeßrohr A oben und unten durch Glashähne abgeschlossen. Der Dreiwegehahn a befindet sich aber oben. Mittels desselben kann die Verbindung sowohl zwischen A und dem Trichter t, als auch zwischen A und dem Ausgangstutzen d hergestellt werden. Etwa in der Mitte des Trichters ist eine horizontale Marke angebracht.

Auf dem Rohr A, welches einen Inhalt von reichlich 110 cm^3 hat, sind von oben beginnend, die Kubikzentimeter und deren dezimale Bruchteile von 100 bis 0^0 und darüber hinaus bis 10^0 markiert. Unten ist ein Gummischlauch c angeschlossen, der die Verbindung mit einer Flasche B herstellt. Der ganze Apparat ist mittels einer leicht lösbaren Klammer an einem Stativ aufgehängt. Die Flasche C mit doppelt durchbohrtem Stopfen, in welchen ein Siphonrohr und ein Druck- bezw. Saugrohr eingesetzt sind, dient dazu, Flüssigkeit in A hineinzupressen, oder daraus abzusaugen.

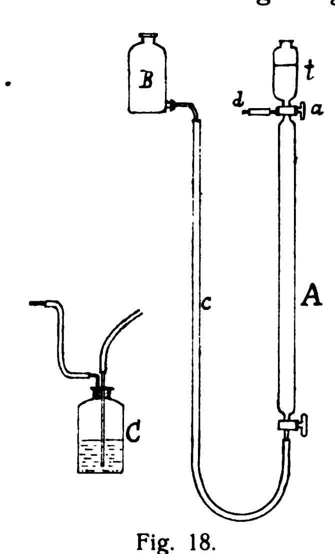


Fig. 18.

Um die Untersuchung auszuführen, gießt man zunächst in B soviel Wasser ein, bis dieses in den Trichter t eingetreten ist. Nachdem dann die Hähne a und b geschlossen sind, löst man den Gummischlauch von A ab. Jetzt wird der Stutzen d mit dem Gasleitungsrohr durch einen Gummischlauch verbunden und mittels der Hähne a und b werden zwischen d, A und B die Verbindungen hergestellt. Sobald soviel Gas eingetreten ist, daß das Wasser in A bis etwa 5 cm^3 unter die Nullmarke gefallen ist, wird die Verbindung d A geschlossen und durch Höherstellen der Flasche B soviel Wasser nach A gedrückt, daß dieses etwas höher als 5 cm^3 über die Nullmarke gestiegen und das eingeschlossene Gas etwas komprimiert ist. Man nimmt nun B wieder ab und bewirkt durch vorsichtiges Öffnen des Hahns, daß das Wasser genau bis zur Nullmarke ausfließt. Im Trichter t gießt man Wasser bis zur Marke nach. Das Gas steht jetzt unter

dem Druck der Atmosphäre zuzüglich dem der kleinen Wassersäule in t.

Um Natronlauge zum Absorbieren der Kohlensäure in die Büvette zu bringen, verfährt man folgendermaßen. Der Schlauch der Flasche C wird unten mit A verbunden und, nachdem ein gut Teil Wasser aus A gesogen ist, der so lange geöffnete Hahn b wieder geschlossen. Man taucht nun das untere Ende der Büvette in die Natronlauge und öffnet b so lange als Lauge eingesogen wird. Nachdem dann b geschlossen und die Büvette von dem Stativ herabgenommen ist, wird gut durcheinander geschüttelt, wieder in die Lauge eingetaucht und b geöffnet, damit noch etwas Lauge nachsteigt. Man wiederholt diese Manipulationen so lange, bis keine Kohlensäure mehr absorbiert wird, und stellt den richtigen Druck in der Weise her, daß man Wasser in t eingießt, a öffnet und Wasser aus t in A einfließen läßt. Nachdem man die Höhe des Wassers in t so reguliert hat, daß sie genau bis zur Marke reicht, liest man das Gasvolum in A ab. Ist dasselbe z. B. von ursprünglich 100 cm^3 auf 86 cm^3 vermindert, so sind $100—86 = 14$ Volumprozente Kohlensäure in dem Gase enthalten.

Um den überschüssig gebliebenen Sauerstoff im Gase zu bestimmen, saugt man etwa die Hälfte der in A befindlichen natronhaltigen Flüssigkeit mittels der Flasche C aus, bringt in der früher beschriebenen Weise etwas von einer wässerigen Pyrogallollösung in die Büvette und bringt durch die bekannten Manipulationen den Sauerstoff zur Absorption, dessen Menge durch das verminderte Gasvolum gemessen wird. Ist dieses z. B. von 86 auf 79 reduziert, so sind 7 Volumprozente freier Sauerstoff in dem Gase enthalten.

Das Kohlenoxydgas wird durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür absorbiert. Da sich dieses mit der in der Büvette zurückgebliebenen alkalischen Pyrogallollösung nicht verträgt, so muß diese durch Wasser ersetzt werden. Man führt solches in der Weise aus, daß man mit Hülfe der Saugflasche C die Lösung möglichst heraussaugt, unter Luftabschluß

reines Wasser wieder eintreten läßt und diese Manipulation so oft wiederholt, bis nur noch reines Wasser in A vorhanden ist. Schließlich läßt man von unten die Absorptionsflüssigkeit eintreten, um in bekannter Weise die Absorption des Kohlenoxyds zu bewirken. Um die schädliche Ammoniakspannung möglichst zu beseitigen, läßt man vor dem Ablesen des Volums aus t noch etwas Wasser einfließen, welches die ammoniakalische Flüssigkeit überdeckt. Der zurückgebliebene Gasrest besteht nur noch wesentlich aus Stickstoff. Wenn in dem Gasgemenge außer Kohlensäure noch Kohlenoxydgas vorhanden ist, so pflegt der freie Sauerstoff zu fehlen. In den Verbrennungsgasen einer Generatorgasfeuerung können außer Kohlensäure noch Sauerstoff und Kohlenoxydgas vorhanden sein, wenn die Mischung der Sekundärluft mit dem Gase eine mangelhafte ist.

Die Untersuchung des Koksofengases ist bei der Kohlensäurefabrikation von der größten Wichtigkeit. Es handelt sich darum, die Verbrennung so zu regeln, daß ein möglichst hoher Kohlensäuregehalt in dem erzeugten Gase bei einem möglichst geringen Sauerstoffrest erzielt wird. Dabei muß aber die Gefahr, daß sich Kohlenoxydgas und Kohlenoxysulfid bilden, bezw. unverbrannt bleiben, sorgsam vermieden werden. Die Gasuntersuchung allein zeigt den richtigen Weg für die Regulierung der Verbrennung und der Lufteinströmungen und läßt schnell bei Störungen das Fehlerhafte erkennen. Bei der Generatorgasfeuerung ist es zuweilen wünschenswert, Untersuchungen der Gase, sowohl vor der Verbrennung auf Kohlenoxydgasgehalt, als auch nach der Verbrennung auf Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd auszuführen.

2. Die Absorptionslaugen.

Um aus Gasgemischen, welche Kohlensäure enthalten, diesen Körper in reiner Beschaffenheit zu gewinnen, wurde zuerst von Ozouf vorgeschlagen, durch inniges Mischen des Rohgases mit einer Lösung von Natriumkarbonat das Bikarbonat zu erzeugen und aus

letzterem die absorbierte und lose gebundene Kohlensäure durch Erhitzen wieder auszutreiben. Wegen der größeren Löslichkeit des Kaliumbikarbonats (Pottasche) im Wasser ist dieses Salz besser für unseren Zweck geeignet, als das Natriumkarbonat (Soda).

Wir haben auf S. 49/54 die Eigenschaften dieser beiden Karbonate kennen gelernt. Auch wurde daselbst erwähnt, daß durch die Einwirkung der kohlensäurehaltigen Gasgemische auf die Alkalikarbonate sich niemals die Bikarbonate, sondern höchstens die $1^1/_2$fachen Karbonatstufen bilden. Die Absorption erfolgt um so leichter, je höher der Kohlensäuregehalt in Gasgemische ist. Es ist daher schwer und technisch nicht ausführbar, alle darin enthaltene Kohlensäure zu gewinnen, weil bei fortschreitender Absorption die Gase immer geringhaltiger werden. Maßgebend für die Konzentration der Absorptionslaugen ist die Löslichkeit des betreffenden Bikarbonats im Wasser bei gewöhnlicher Lufttemperatur; denn das Salz darf sich während der Fabrikation in den Röhren und an den Kühlflächen nicht in fester Form ausscheiden oder in den Betriebspausen auskrystallisieren.

Bei 15—20° C vermögen 100 Teile Wasser etwa 9 Teile, bei der Absorptionstemperatur von 30—40° C etwa 12 Teile Natriumbikarbonat zu lösen. Demnach darf eine Sodalauge, welche zur Absorption von Kohlensäure aus Gasgemischen dienen soll, nur 8 Prozent wasserfreies Natriumkarbonat enthalten. Wenn wir annehmen, daß durch Aufnahme von Kohlensäure das $1^1/_2$fache Karbonat gebildet wird, so vermag 1 m^3 der Lauge mit 80 kg Na_2CO_3 etwa 16 kg CO_2 zu absorbieren. Bei einer stündlichen Produktion von 100 kg Kohlensäure sind dann 6,25 und in 10 Stunden mehr als 60 m^3 Lauge zu bewegen und auszukochen. Da hierzu verhältnismäßig zu viel Brennmaterial erforderlich ist, so verwendet man als Absorptionslauge vorteilhafter eine Kaliumkarbonatlösung, welche konzentrierter genommen werden kann.

Das Kaliumbikarbonat ist bei 30° C in Wasser zu 30,58% löslich. Es müßte demnach eine Pottasche-

lösung von 24° Bé, welche $\frac{30 \cdot 138}{200} = 20{,}7\,\%\ K_2CO_3$ enthält, verwendet werden. Da bei der Sättigung nie das Bikarbonat, sondern nur das 1½fache Karbonat entsteht, so ist in der saturierten Lauge $K_2CO_3 + 2KHCO_3$ enthalten, d. h. die Hälfte des Monokarbonats ist unverändert geblieben. Aus diesem Grunde braucht man wegen der Laugenkonzentration nicht so ängstlich zu sein. Man kann ohne Gefahr Pottaschenlaugen verwenden, welche mehr als 30° Bé stark sind. Das Volumen der zu bewegenden und auszukochenden Lauge und damit der Brennmaterial-Aufwand werden dann entsprechend geringer. Es ist auch vorgeschlagen worden, in einer Pottaschenlösung von angemessener Konzentration noch 8% Soda aufzulösen, da eine gesättigte Salzlösung ein anderes Salz noch aufzunehmen vermag. Doch ist solches nicht erforderlich, da man die Pottaschenlauge unbedenklich stark genug verwenden kann.

Die aus den Kalisalzen hergestellte, sogenannte Deutsche Pottasche soll möglichst viel Kaliumkarbonat enthalten. Sie wird 95—98 prozentig in den Handel gebracht. Die Verunreinigungen bestehen aus Kaliumchlorid, Kaliumsulfat und Natriumkarbonat. Letzteres ist nicht schädlich. Durch längere Benutzung zur Kohlensäure-Absorption aus Gasgemischen wird die Lauge immer mehr verunreinigt. In dem Gase zurückgebliebene Spuren von schwefliger Säure bewirken die Bildung von schwefligsaurem Kalium, welches nach und nach durch Oxydation in Kaliumsulfat umgewandelt wird. Im Laufe einer langen Betriebszeit kann auf diese Weise in der Lauge eine große Menge dieses Salzes auf Kosten des Karbonats entstehen. Um solches zu verhindern, ist es unbedingt erforderlich, die Kalkofen- oder die Koksgase in der früher beschriebenen Weise (s. S. 66) mit Hülfe der durch Fig. 12 abgebildeten Kalksteinskrubber vollständig von der schwefligen Säure zu befreien.

Aus alten, sehr verunreinigten Laugen kann man in folgender Weise einen großen Teil des Sulfats

wieder ausscheiden. Man dampft die Lauge bis zur höchstmöglichen Konzentration ein. Da das Kaliumsulfat nur geringe Löslichkeit hat, so scheidet sich ein Teil dieses Salzes aus. Beim Abkühlen der eingedampften Lauge krystallisiert dann noch eine kleinere Menge des Sulfats in harten kleinen rhombischen Pyramiden aus.

Da die Aufnahme der Kohlensäure durch die Lauge die Folge eines chemischen Prozesses ist, so darf die Temperatur der Flüssigkeit nicht zu niedrig sein. Durch die Erfahrung ergab sich, daß bei einer Temperatur von etwa 40° die Absorption am besten vor sich geht. Durch den Prozeß selbst wird auch Wärme entwickelt, welche eine geringe Temperatursteigerung der Lauge bewirkt.

3. Die Absorber.

Damit die Kohlensäure eines Gasgemisches sich mit dem Karbonat verbinden kann, ist es erforderlich, Gas und Flüssigkeit gehörig durcheinander zu mischen oder beide an möglichst vielen und ausgedehnten Flächen mit einander in Berührung zu bringen. Die für diesen Zweck erdachten Apparate und Methoden sind zahlreich; wir wollen uns darauf beschränken, nur diejenigen zu beschreiben, welche praktische Anwendung gefunden haben.

a) Das Mischgefäß mit Rührwerk.

Der bekannteste Absorber ist der in den Mineralwasserfabriken gebräuchliche Mischapparat, welcher dazu dient, die Mineralwässer mit Kohlensäure zu sättigen. Ein solcher besteht aus einem zylindrischen oder kugelförmigen Gefäße, welches im Innern eine durch Kurbel oder Riemscheibe von außen drehbare Rührvorrichtung hat. Mittels Flügel, welche an einer Welle befestigt sind, und welche bis an den unteren Boden hinabreichen, kann der aus Gas und Flüssigkeit bestehende Inhalt mechanisch durcheinander gemischt werden. An der Stelle, wo die Welle durch die Wand nach außen geht, ist sie durch eine Stopfbüchse ge-

dichtet. Die Rohre, welche sowohl Flüssigkeit als auch Gas zu- oder abführen, sind durch Hähne oder Ventile verschließbar. Von diesen Absorbern können mehrere so mit einander verbunden werden, daß die Rührwellen in eine Linie gelegt und zusammengekuppelt sind. Die zu sättigende Flüssigkeit wird durch Verbindungsrohre von einem Gefäße zum andern geleitet. Das Gasgemisch macht durch Rohre, welche die oberen Gasräume verbinden, den entgegengesetzten Weg.

b) Absorber mit rotierendem Spiralrohr.

Wenn in schräger Lage in ein mit Flüssigkeit zu $^2/_3$ gefülltes Gefäß ein an beiden Seiten offenes Spiralrohr um seine Achsenlinie drehbar gemacht wird, so taucht das obere, herausragende Ende bei jeder Drehung einmal in die Flüssigkeit ein. Hierdurch wird jedesmal eine Portion des aufgenommenen Gases durch etwas Flüssigkeit abgesperrt. Dieses Spiel wiederholt sich bei jeder Umdrehung und auf dem Wege durch das Spiralrohr von oben nach unten werden Gas und Flüssigkeit gehörig durch einander geschüttelt. G in Fig. 19 ist ein allseitig geschlossenes Gefäß und s ein in demselben um die Achse a drehbares Spiralrohr. Dieses taucht in schräger Lage soweit in Kalilauge ein, daß nur die oberste Windung in den Gasraum hineinragt. Das kohlensäurehaltige Gasgemisch wird durch c eingeführt und, nachdem es die Schlange s passiert hat, in den durch die Scheidewand w abgeteilten Raum des Gefäßes und von da durch das Rohr d abgeleitet. Die Lauge tritt durch e ein und durch f verläßt sie wieder den Absorber. Während ihres Aufenthaltes in demselben wird

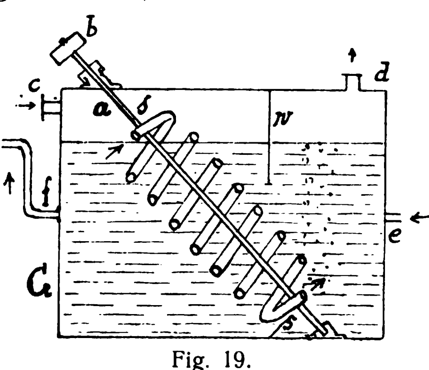


Fig. 19.

sie kontinuierlich mit dem Gase durch die Spirale geführt. Letztere muß sich sehr schnell und in der Richtung drehen, daß ihre obere Mündung von oben nach unten in die Flüssigkeit bei jeder Drehung eingetaucht wird. Damit möglichst viel Kohlensäure absorbiert und dem Gasgemische entzogen wird, werden mehrere dieser Absorber mit einander verbunden.

c) Mechanischer Zerstäuber.

Wenn in dem Mischgefäße mit Rührwerk die Flüssigkeitsschicht so niedrig gehalten wird, daß nur die löffelförmig gestalteten Enden der Flügel durch die Lauge streichen und diese, bei großer Geschwindigkeit der Drehung, in kleine Tropfen zerpeitschen, so wird die fein zerteilte Flüssigkeit durch den Gasraum geschleudert, woselbst die Absorption der Kohlensäure vor sich geht.

Die Streudüse.

In einem vertikalen zylindrischen Behälter ist das Gasgemisch eingeschlossen. Die Lauge wird mittels einer mitten im unteren Teile des Behälters einmündenden Streudüse eingepreßt und in feine Partikel zerstäubt. Die in dieser Weise fein zerteilte Flüssigkeit wird durch den Gasraum in die Höhe geschleudert und nimmt dabei die Kohlensäure auf. Die gesättigte Lauge fällt auf den Boden des Behälters zurück und wird von da durch ein Abflußrohr fortgeleitet.

d) Absorber mit rotierenden Drahtsieben.

In einem stehenden zylindrischen Gefäße sind an einer zentralen vertikalen Welle zahlreiche horizontale kreisförmige Siebe aus Drahtgeflecht befestigt. Der Behälter ist mit Lauge gefüllt, welche oben ein- und unten austritt. Das kohlensäurehaltige Gasgemisch wird unten eingeführt und beim Aufsteigen in der Flüssigkeit beim Passieren der schnell rotierenden Siebe von jedem derselben in kleine Blasen zerteilt und zentrifugal fortgeschleudert. Ringförmige Zwischenwände führen das Gas immer wieder nach der Mitte des

nächstfolgenden Siebes zurück, damit das Zerteilen und Fortschleudern der Gasbläschen sich jedesmal wiederholen kann. Das sich oben im Behälter sammelnde Gas kann zur weiteren Absorption der noch zurückgebliebenen Kohlensäure einem zweiten Apparate etc. zugeführt werden.

Bei diesem Absorber ist das Gasgemisch unten in die Lauge hineinzupressen, um den Druck der Flüssigkeitssäule zu überwinden. Zum Bewegen des Verbrennungsgases eines Koks- oder Kalkofens genügt in diesem Falle kein Exhaustor, sondern es ist ein Zylindergebläse zu verwenden.

e) Der Kaskadenturm.

Der in der chemischen Industrie, namentlich zur Absorption der Chlorwasserstoffdämpfe, vielfach benutzte Kaskadenturm wurde zuerst vom Verfasser bei der Kohlensäurefabrikation aus Koksverbrennungsgasen versuchsweise zur Anwendung gebracht. Bekanntlich besteht dieser Apparat aus einer hohen Säule, welche aus zahlreichen Steingutzylindern zusammengesetzt ist. Der innere Raum ist mit flachen Tonbecken in der Weise ausgesetzt, daß das unten eingeführte Gas gezwungen wird, sich zwischen den Becken hin- und her zu bewegen und über deren mit flachen Laugenschichten bedeckten Oberflächen hinzustreichen. Die Lauge wird oben in den Apparat, welcher in einem hölzernen Turmgerüst eingebaut ist, gepumpt und fließt von Becken zu Becken langsam abwärts, um sich schließlich unten zu sammeln und durch eine Rohrleitung in ein Reservoir abzufließen. Durch die großen Berührungsflächen auf den flachen Becken wird die Aufnahme der Kohlensäure durch die Lauge begünstigt. Der Apparat bewährte sich nicht, da die Absorption nicht in genügendem Maße erfolgte.

f) Der Koksturm.

Der vollkommenste Absorber für unsere Zwecke ist ohne Zweifel der vom Verfasser in die Kohlensäure-Industrie eingeführte Koksturm, welchen die chemischen

Fabriken zu ähnlichen Zwecken schon lange verwendet haben. Die Einrichtung dieses Apparats ist folgende. Ein aus Eisenblech hergestelltes, bis 25 m hohes und 1—2 m weites zylindrisches Gefäß (Fig. 20) wird in ein hölzernes Turmgerüst eingebaut. Treppen führen von Stockwerk zu Stockwerk bis oben auf den Turm, so daß man an alle Teile des Apparats gelangen kann. Im Innern ist der Zylinder mit Koksstücken angefüllt. Unten wird die Kokssäule durch den Siebboden s gestützt und dadurch ein freier Raum gebildet, in welchem sich die herabfließende Lauge sammelt, bevor sie durch ein s förmig gebogenes Rohr d in ein Reservoir abfließt. Auch im oberen Ende des Zylinders ist ein von Koks freier Raum, in welchem sich das nach oben gestiegene Gas sammelt, bevor es durch das Abzugsrohr b in die Luft entweicht. Das kohlensäurehaltige Gasgemisch wird durch a unten eingeführt. Es dringt durch den Siebboden s und steigt in den Zwischenräumen der Koksfüllung nach oben. Die Lauge wird mittels einer Pumpe auf den Turm befördert und durch das Rohr c in den Apparat gedrückt.

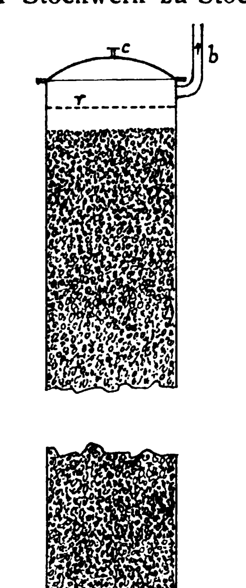


Fig. 20.

Ein mit kleinen Löchern versehener Boden r bewirkt die Verteilung der Flüssigkeit über die obere Fläche der Koksfüllung. Die auf den rauhen Flächen der Koksstücke herabrieselnde Lauge bietet dem von unten nach oben emporsteigenden Gase eine ungeheuer ausgedehnte Berührungsfläche dar und ermöglicht

dadurch die Aufnahme der Kohlensäure in sehr vollkommener Weise. Das Gegenstromprinzip kommt dabei so zur Geltung, wie es besser kaum denkbar ist. Die frische Lauge wirkt oben auf die ausgenutzten Gase ein und absorbiert aus denselben noch den Rest der Kohlensäure, den sie aufzunehmen vermag. Auf dem Wege nach unten nimmt sie immer mehr von dem Gase auf und kommt unten möglichst gesättigt an. Das frische Gas trifft unten die fast fertige Lauge und durch ihren noch hohen Kohlensäuregehalt wird die Sättigung derselben vollendet. Das möglichst ausgenutzte Gas verläßt oben den Apparat und entweicht durch b in die Luft. Es empfiehlt sich, in dem Abzugsrohre b eine Reguliervorrichtung anzubringen.

Die Absorption der Kohlensäure durch die Karbonatlauge geht um so vollkommener vor sich, je größer verhältnismäßig der Kubikinhalt des Absorbers ist bei angemessener Höhe desselben. Für eine Produktion von täglich 1000 kg Kohlensäure sollte der Innenraum der Absorber 100 m^3 und mehr betragen. Bei 20 m Höhe und 2 m Durchmesser würden zwei Absorber genügen. Man kann mit denselben in der Weise arbeiten, daß man das Gas durch den Exhaustor in zwei gleichen Teilen durch die beiden Zylinder treibt. Die Verteilung der Absorptionslauge, welche durch eine Pumpe nach oben gedrückt wird, muß dann in der Weise geschehen, daß jeder Absorber genau die Hälfte derselben erhält. Noch besser würde es sein, das Gas nach einander durch die beiden Zylinder zu führen und für die Bewegung der Lauge zwei Pumpen zu verwenden. Die erste derselben fördert das ganze Laugenquantum auf den zweiten Absorber und die andere drückt die aus dem zweiten Zylinder abgeflossene Lauge oben in den ersten Absorber hinein. Auf diese Weise wird das Gegenstromprinzip auf einem doppelt so langen Wege zur Geltung gebracht.

Das Verhältnis zwischen dem Volum der Lauge und dem Kubikinhalt der Absorber gestattet es, den Koks in ziemlich kleinen Stücken von 20—30 mm Dicke bezw. Länge zu verwenden. Die herabrieselnde

Flüssigkeit ist dann in dünnen Schichten auf den Flächen der Koksfüllung, welche sie benetzt, ausgebreitet und ihre Berührungsflächen mit dem Gase haben eine enorme Ausdehnung. Die Aufnahme der Kohlensäure durch das Kalikarbonat wird dadurch sehr befördert. Die Koksstücke müssen aber vor dem Einfüllen in die Zylinder durch Absieben und Waschen sorgfältig von allem Grus und Staub befreit werden.

Da der Schwefelgehalt der Koksfüllung nach und nach in die Lauge übergeht, dieselbe verunreinigt und auf den Laugenkocher schädlich einwirkt, so tut man gut, den zerkleinerten Koks vorher mit verdünnter Salzsäure zu behandeln. Dadurch wird das Schwefeleisen zersetzt und im Schwefelwasserstoffgas die schädliche Substanz entfernt. Die Säure muß durch Wasser, dem zum Schluß etwas Sodalösung zugemischt ist, ausgewaschen werden.

4. Laugenkocher nebst Vorwärmer, Kühler, Pumpen und Motoren.

Die Karbonatlösungen der Alkalien, welche, außer der im Monokarbonat fest gebundenen Kohlensäure, noch einen Überschuß von diesem Gase aufgenommen haben, geben letzteres in der Siedehitze wieder ab. Bekanntlich verlieren die Lösungen der Bikarbonate des Kaliums und Natriums das zweite, lose gebundene Kohlensäure-Molekül vollständig beim Sieden, und die Zersetzung des Bikarbonats beginnt schon bei 80° C. In den Absorptionslaugen, welche dazu gedient haben, aus Gasgemischen Kohlensäure aufzunehmen, hat sich zwar kein Bikarbonat gebildet; aber auch die entstandene Karbonatstufe in der Lauge wird in der Siedehitze unter Ausscheidung des Kohlensäureüberschusses zerstört.

1 m^3 Pottaschelauge von 20° Bé, welche 198 kg K_2CO_3 enthält, vermag aus Gasgemischen 32 kg Kohlensäure aufzunehmen. Um diese 32 kg CO_2 wieder auszutreiben, sind etwa 150 l des Wassers der Lauge zu verdampfen und 24 kg Koks oder Steinkohlen dazu

erforderlich. Würde man Pottaschelauge von 30° Bé verwenden, so enthält 1 m³ davon 336 kg K_2CO_3. Von dieser konzentrierteren Lauge vermag 1 m³ mehr als 50 kg Kohlensäure zu binden. Es sind also hier auf 50 kg CO_2 auch nur 24 kg Brennmaterial zum Auskochen der Lauge erforderlich. Aus dieser Berechnung geht klar hervor, daß es vorteilhaft ist, möglichst konzentrierte Laugen zu verwenden.

Da aus den Verbrennungsgasen von 1 kg Koks erfahrungsgemäß 1 kg und mehr Kohlensäure durch Pottaschelauge zu binden und durch Auskochen wieder frei zu machen ist, und da zum Auskochen von 32 bezw. 50 kg Kohlensäure 24 kg Koks genügen, so reicht die durch Verbrennen des Koksmaterials behufs Gaserzeugung entstandene Hitze reichlich dazu aus, die absorbierte Kohlensäure aus der entsprechenden Laugemenge wieder auszutreiben. Zur Fabrikation reiner gasförmiger Kohlensäure aus Koks würde außer diesem Material, ein besonderer Brennstoff nicht erforderlich sein. Um die gasförmige Kohlensäure zu verflüssigen, ist dann noch die dazu erforderliche mechanische Kraft zu erzeugen. Der Firma G. A. Schütz ist es gelungen, auch die Kraft für die Verflüssigung und zum Bewegen der Pumpen aus dem einzigen zur Verwendung kommenden Brennstoff nebenbei noch zu gewinnen.

Das Erhitzen der Lauge kann direkt oder indirekt mit Wasserdampf, oder auch über freiem Feuer bewirkt werden. Dementsprechend sind die Laugenkocher verschieden eingerichtet.

Zum Auskochen mit Dampf dienen aufrecht stehende, zylindrische Gefäße, in denen Heizschlangen angeordnet sind. Der in letztere eingeführte, gespannte Dampf gibt seine Wärme an die im Gefäße eingeschlossene Lauge ab und wird dadurch selbst zu Wasser kondensiert, welches mit Hülfe eines Kondenstopfes abgeleitet wird. Die Lauge wird so in Siedehitze gebracht und zum Teil verdampft. Die ausgetriebene Kohlensäure mischt sich mit dem entwickelten Wasserdampf, und beide werden durch ein Rohr einem Kühler

zugeführt. Nachdem in diesem mittels Wasserkühlung der Dampf kondensiert ist, bleibt die Kohlensäure übrig, welche unter einer Gasometerglocke gesammelt wird.

Einen etwas komplizierteren, mit Vorwärmer und Kühler verbundenen Apparat dieser Art zeigt Fig 21. A ist der Laugenkocher, in dessen unterem, mit Lauge gefülltem Teile die Dampfschlange eingesetzt ist. Das Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf entweicht durch das Rohr f und durch den Kessel B in die vertikalen Rohre des Vorwärmers C und gelangt weiterhin durch das Rohr g in die Kühlschlange h des Kühlers D. Die saturierte Pottaschelauge wird mittels einer Pumpe durch a in den Vorwärmer C getrieben. Indem sie daselbst kühlend auf die Rohre und auf die durch diese streichenden Dämpfe einwirkt, wird sie selbst vorgewärmt. Durch b und die Brause c wird die Lauge in die Rohre des Apparats C gespritzt, um die kühlende und kondensierende Wirkung auf das entgegenströmende Gasgemisch fortzusetzen. Die so gut vorgewärmte Lauge sammelt sich im Kessel B und fließt durch das Verbindungsrohr d kontinuierlich in den Laugenkocher A ein, woselbst durch Sieden die lose gebundene Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. Die ausgekochte Lauge fließt durch e ab und wird in einem Kühler auf die Temperatur gebracht, bei welcher sie aufs neue zur Aufnahme von Kohlensäure geeignet ist.

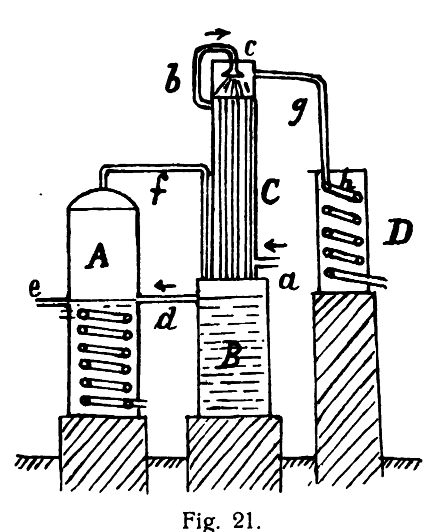


Fig. 21.

Einen Laugenkocher in Form eines liegenden Röhrenkessels zeigt Fig. 22. Ein horizontales zylindrisches Gefäß aus Eisenblech ist mit zahlreichen Heizröhren durchzogen. Die Zwischenräume derselben sind durch saturierte Pottaschelauge, welche durch a eingeführt und durch b wieder fortgeleitet wird, angefüllt.

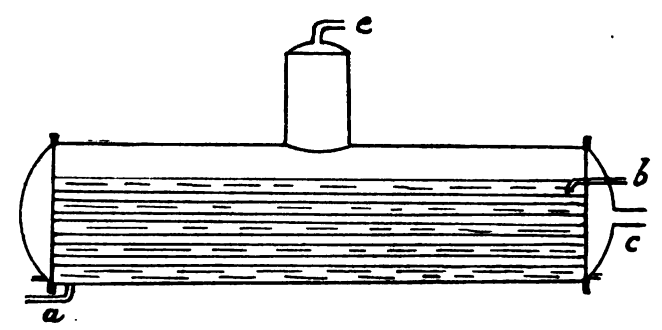


Fig. 22.

Der Heizdampf tritt durch das Rohr c unter den rechten Deckel und von da in die horizontalen Heizrohre, woselbst er seine Wärme an die Lauge abgibt und dabei selbst zu Wasser kondensiert wird. Letzteres wird durch Abscheider entfernt. Die ausgetriebene Kohlensäure und der aus der Lauge entwickelte Wasserdampf sammeln sich oben im Kessel und im Dom desselben. Das Rohr e führt sie einem Kühler zu, in welchem das Wasser in flüssiger Form ausgeschieden wird.

Als Laugenkocher, welcher durch direktes Feuer erhitzt wird, kann jede Destillierblase, jeder Dampfkessel Verwendung finden. Wenn in solchem Kessel die Lauge durch das Koksfeuer, welches das kohlensäurehaltige Gasgemisch liefert, ausgekocht werden soll, so ist hierfür ein einfacher zylindrischer Kessel empfehlenswert. Fig. 23 zeigt im Schnitt einen solchen, für jede Feuerung geeigneten, Laugenkocher, in dessen Dom ein Vorwärmer angeordnet ist. Da in Röhrenkesseln an den Dichtungsstellen der Röhren das feste Salz in den Fugen sich ausscheidet, die Fugen er-

weitert und schließlich undicht macht, so sind solche Kochgefäße nicht verwendbar. In Fig. 23 ist A ein langgestreckter zylindrischer Kessel, unter dem der Feuerzug entlang geht und sich noch einmal um die von der Flüssigkeit bedeckten Seitenwände herumwindet. Der hohe Dampfdom ist in zweierlei Weise (B oder C) als Vorwärmer der Lauge eingerichtet. B hat in seinem Innern eine von faustgroßen, auf einem großlöcherigen Siebboden s ruhenden, Koksstücken

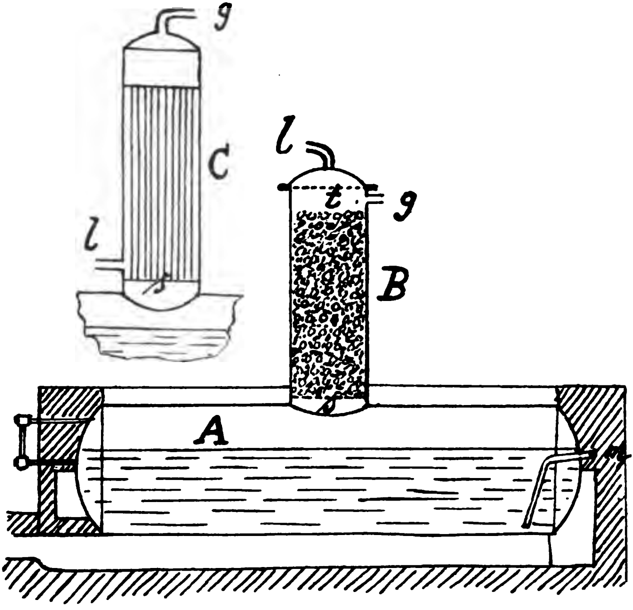


Fig. 23.

gebildete Füllung. Die Lauge wird durch das Rohr l oben in den Dom eingeführt und durch den feinlöcherigen Siebboden t auf der Koksfüllung verteilt. Beim Herabrieseln kommt sie mit den aufsteigenden Dämpfen in innigste Berührung. Durch den Wärmeaustausch wird die Lauge bis zur Siedetemperatur vorgewärmt und eine entsprechende Menge des Wasserdampfs kondensiert. Das Kondenswasser fließt mit der

Lauge in den Kessel zurück. Die Kohlensäure und der noch übrig gebliebene Wasserdampf entweichen durch das Rohr g nach einen Kühler, der das Gas ganz vom Wasserdampf befreit. Die im Kessel A durch Auskochen von der absorbierten Kohlensäure befreite Pottaschelauge fließt kontinuierlich durch das Rohr m einem Kühler zu, in welchem sie auf die für die Absorption geeignete Temperatur zurückgeführt wird. C zeigt die andere Einrichtung des Laugenvorwärmers im Dampfdom. Die Kokssäule ist hier durch eine große Anzahl vertikaler, in dem Boden s eingefügter Röhren ersetzt, durch welche die Dämpfe des Kessels von unten nach oben streichen. Die Lauge wird durch das Rohr l hineingedrückt. Sie füllt die Zwischenräume der Röhren aus und wird beim Aufsteigen durch Wärmeaustausch mit den Dämpfen vorgewärmt. Oben fließt sie über die in einer Horizontalebene liegenden Ränder und in den Röhren abwärts, indem sie nun mit den aufsteigenden Dämpfen in direkte Berührung kommt. Mit dem aus den Dämpfen ausgeschiedenen Kondenswasser gelangt sie siedend heiß in den Kessel, woselbst sie noch weiter ausgekocht wird. Das Kohlensäuregas mit einem Wasserdampfrest entweicht durch g.

Wenn wir annehmen, daß aus 1 m^3 gesättigter Pottaschelauge von 20^0 Bé zum Austreiben der Kohlensäure nur 100 l Wasser zu verdampfen wären, so würden hierzu $\frac{4500 \times 100}{6{,}5} = 70.000$ Kalorien erforderlich sein. Der Wasserdampf würde im Vorwärmer $70.000 - (100 \,.\, 100) = 60.000$ Kal. zum Vorwärmen der Lauge wieder abgeben. Da nun zum Vorwärmen von 1 m^3 Lauge von 40 auf 100^0 C eine Wärmemenge von $60 \times 1000 = 60.000$ Kal. erforderlich ist, so würde in unserem Beispiel durch Kondensation des Wasserdampfs im Vorwärmer die einfließende Lauge bis auf die Siedetemperatur vorgewärmt werden können. Ein Überschuß von Wasserdampf wird noch bleiben, wenn, statt 100 l Wasser, 150 l aus 1 m^3 Lauge verdampft werden müssen.

Es soll hier noch ein Laugenkocher erwähnt werden, welcher sowohl durch Wasserdampf, als auch durch das Feuer eines Koksofens erhitzt wird. Derselbe hat weniger praktischen als geschichtlichen Wert. Fig. 24 zeigt die Einrichtung deselben.

Ein stehender zylindrischer Kessel ist durch die horizontale Scheidewand p in zwei Abteilungen A u. B geschieden, welche durch das Rohr n verbunden sind. Der untere Teil A ist mit einer Ummauerung versehen, und zwar in der Weise, daß der Feuerzug k eines Koksverbrennungsofens zuerst den unteren Boden und dann in einem ringförmigen Kanale die Seitenflächen des Kessels berührt. Die Lauge wird durch das Rohr m in die untere Abteilung des Kessels eingeführt, um durch die Koksfeuerung erwärmt zu werden. Durch das Verbindungsrohr n gelangt sie in die Abteilung B des Kessels, welche sie bis zum Abflußrohr o anfüllt.

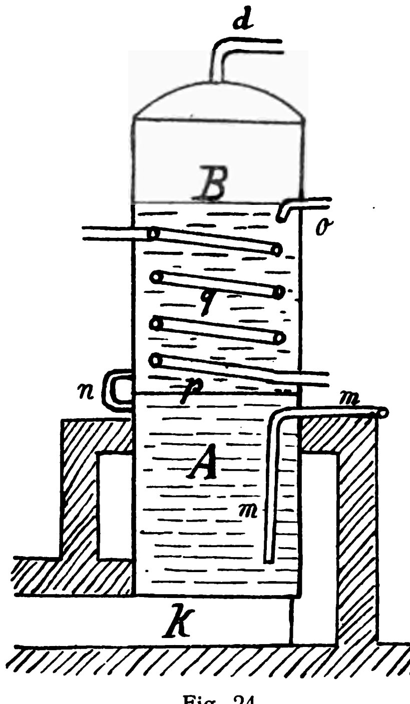


Fig. 24.

Hier ist eine Dampfschlange g so angeordnet, daß die Windungen derselben durch die heiße Lauge bedeckt sind. Durch Dampfheizung wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und ein Teil derselben verdampft. Dadurch wird die Kohlensäure aus der Lauge ausgetrieben. Das Gemisch von Gas und Wasserdampf

entweicht durch d und gelangt zu einem Kühler, in welchem die Kohlensäure durch Kondensation von dem Wasser befreit wird.

Es ist leicht zu ersehen, daß dieser Laugenkocher sehr unvollkommen ist. Wegen der zu kleinen Heizfläche kann die Koksfeuerung zu wenig ausgenutzt werden. Daher muß in der Dampfschlange noch eine große Menge des zum Auskochen der Lauge erforderlichen Dampfes mit einem anderen Feuerungsmaterial erzeugt werden. Der Apparat hat den großen Mangel, daß die große Wärmemenge des mit der ausgetriebenen Kohlensäure gemischten Wasserdampfs nicht zum Vorwärmen der Lauge Verwendung findet. In der ersten Zeit der Kohlensäure-Industrie fand dieser Laugenkocher in den Kunheim'schen Werken und in den Konkurrenzfabriken, welche deren Einrichtungen nachahmten, Verwendung.

Die billigen Preise der flüssigen Kohlensäure machen es erforderlich, mit dem Feuerungsmaterial recht sparsam zu sein und die Hitze des Koksfeuers, in welchem die mit Luftbestandteilen gemischte Kohlensäure erzeugt wird, zum Auskochen der Lauge und möglichst auch noch zur Kraftgewinnung für die Verflüssigung der Kohlensäure, auszunutzen. Bei der Beschreibung der verschiedenen Systeme für die Kohlensäureanlagen werden wir sehen, in welchem Maße solches gelungen ist.

Es ist von großer Wichtigkeit, an allen Stellen des komplizierten Apparats die Wärme in der Weise wieder zurück zu gewinnen, daß sie zum Vorwärmen der Lauge bezw. des zu verdampfenden Wassers dienen kann. Durch das Vorwärmen wird zugleich das Abkühlen der Dämpfe oder der Lauge an den Stellen bewirkt, wo es erforderlich ist, und dadurch an Kühlwasser gespart.

Als Kühler sind verschieden eingerichtete Vorrichtungen benutzt worden. Der Röhrenkühler und das von kaltem Wasser umspülte Schlangenrohr haben sich in den Kohlensäurefabriken am besten bewährt. Letzteres findet bei den Verflüssigungsmaschinen,

ersterer überall da Verwendung, wo es sich darum handelt, eine heiße Flüssigkeit oder ein Gas durch eine kalte Flüssigkeit abzukühlen und letztere durch den Wärmeaustausch gleichzeitig vorzuwärmen. Daher dient der Röhrenkühler auch in geeigneten Fällen als Vorwärmer. Die Einrichtung eines solchen Apparats ist aus Fig. 25 zu ersehen. In dem durch Böden unten und oben geschlossenen zylindrischen Gefäße A sind durch die Scheidewände o und p drei Räume abgeteilt, von denen die beiden äußeren B und D nur geringe Höhe haben. In dem mittleren größeren Raume C befinden sich zahlreiche Röhren, welche mit ihren Enden in passende Löcher der Scheidewände o und p dicht eingesetzt sind. Durch diese Röhren sind die Räume B und D mit einander verbunden, so daß eine durch a eingeführte Flüssigkeit, nachdem sie den Raum B angefüllt hat, weiterhin durch alle Verbindungsröhren nach D emporsteigt und durch das Rohr b wieder abfließt. Eine andere, durch c in die Abteilung C gelangende Flüssigkeit füllt den von den Röhren frei gelassenen Raum an und fließt, nachdem dieser vollgefüllt ist, durch d ab. Wenn die beiden, auf den verschiedenen Wegen sich bewegenden Flüssigkeiten verschiedene Temperaturen haben, so findet an den ausgedehnten Flächen der dünnen Rohrwände und der Scheidewände o und p ein Wärmeaustausch statt, so daß bei genügend langer Berührung die Flüssigkeiten aus b und d mit gleicher Temperatur abfließen. Der Austausch der Wärme, d. h. das Abkühlen bezw. Vorwärmen der Flüssigkeiten, geht umso schneller vor sich, je dünner die Wände der Metallröhren sind und je besser das Material derselben die Wärme zu

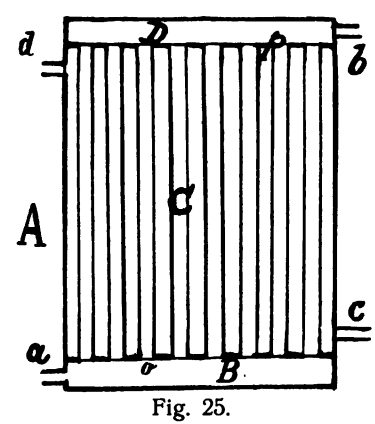


Fig. 25.

leiten vermag. Röhren aus Kupfer sind für diesen Zweck besonders gut geeignet.

Ein Schlangenrohr-Kühler wird durch Fig. 26 abgebildet. In einem zylindrischen, oben offenen Gefäße befindet sich eine aus die Wärme gut leitendem Metall angefertigte Rohrschlange a b. Die das Gefäß anfüllende und sich durch dasselbe von unten nach oben bewegende Kühlflüssigkeit wird durch c eingeführt und fließt durch d wieder ab. Der Wärmeaustausch wird durch die Metallwand der Kühlschlange vermittelt.

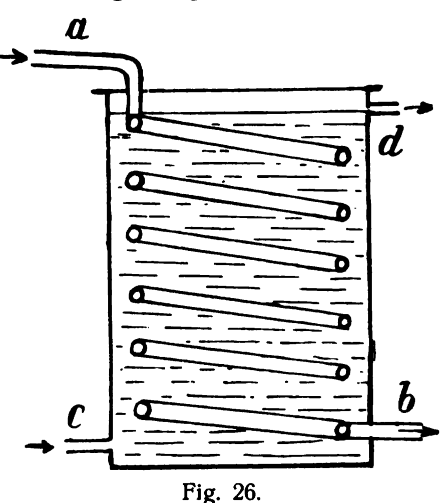


Fig. 26.

Dieser Kühler findet besonders dann Anwendung, wenn ein heißes Gas auf gewöhnliche Temperatur zu bringen ist, oder wenn Dämpfe zu einer Flüssigkeit kondensiert werden sollen. Das Gas oder der Dampf werden in der Richtung von a nach b durch die Kühlschlange geführt. Die Abkühlung wird gewöhnlich durch kaltes Wasser bewirkt. Wenn dabei ein Kondensat entsteht, so fließt dieses durch b ab. Wenn die Rohrschlange zum Abkühlen einer Flüssigkeit benutzt werden soll, so ist das Abflußrohr b wieder nach oben bis zur Höhe von d zu führen, damit die Kühlschlange mit der zu kühlenden Flüssigkeit gefüllt bleibt.

Es sind nun noch die Vorrichtungen zu erwähnen, welche zum Bewegen der Flüssigkeiten benutzt werden. Wir haben es nur mit Kühl- oder Waschwasser und mit Absorptionslaugen zu tun. Um das

Kühlwasser aus Brunnen zu saugen und in die Kühlgefäße zu drücken, sind einfache oder doppelt wirkende Druckpumpen, Dampfpumpen oder solche mit Riemenbetrieb, zu verwenden. Wasserdruckpumpen nach Art des Worthington-Systems, welche auch von deutschen Fabriken in guter Beschaffenheit geliefert werden, haben sich stets gut bewährt. Zum Bewegen der Lauge werden einfach wirkende Plungerpumpen vorgezogen, da diese leicht zu reinigen und dicht zu halten sind. Gewöhnliches Dichtungsmaterial wird durch die ätzende Wirkung der Lauge schnell zerstört. Schmiermaterial würde von der Lauge verändert werden und diese auch verunreinigen. Es muß daher zum Dichten der Stopfbüchsen ein mineralischer Faserstoff, Asbest, benutzt werden. Um die Reibung des Kolbens zu vermindern, kann man Talkum und Paraffin, welche der Lauge widerstehen, zwischen die Asbestfasern bringen.

Falls einer Kohlensäurefabrik nicht eine billig arbeitende Naturkraft, namentlich eine Wasserkraft, zur Verfügung steht, so ist danach zu streben, die Betriebskraft mit möglichst geringen Kosten zu erzeugen. Von Dampfmotoren kommen meist solche nach Verbundsystem mit Dampfkondensation zur Verwendung. Früher sah man oft die stationäre Compound-Lokomobile mit Kondensation, Kessel mit ausziehbaren Röhren, in den Kohlensäurefabriken. Jetzt dürfte es sich empfehlen, Sauggasmotoren zu verwenden, bei denen sich bei größeren Maschinen die Pferdekraftstunde auf etwa 1 Pfennig stellt. Die Kosten der Betriebskraft würden sich für 1 kg flüssige Kohlensäure auf ½—1 Pfennig stellen. Es wurde früher gezeigt, daß der zur Gaserzeugung verbrannte Koks die zum Auskochen der Lauge erforderliche Wärme liefert. Es ist, wie bereits erwähnt wurde, der Firma G. A. Schütz gelungen, ohne weiteren Brennmaterial-Aufwand noch die Betriebskraft nebenbei zu gewinnen. Verfasser kennt das Verfahren, welches sich praktisch bewährte, er ist aber nicht berechtigt, dasselbe hier mitzuteilen.

Nachdem die einzelnen Teile einer Anlage zur Gewinnung von Kohlensäure aus Gasgemischen beschrieben sind, soll im Nachstehenden dargestellt werden, in welcher Weise von den Erfindern die Einzelapparate gewählt und verwendet wurden, und welche Erfolge sie damit erreicht haben.

5. Ozouf's Apparat.

Für die Bleiweißfabrikation nach der Thénard'schen Methode wurde ursprünglich zur Erzeugung des Bleikarbonats aus dem basischen Azetat das kohlensäurehaltige Gasgemisch eines Kalkofens benutzt. Um für diesen Zweck eine reine Kohlensäure mit geringen Kosten zu gewinnen, erdachte Ozouf ein Verfahren, das zuerst in dem Bulletin de Société d'Encouragement, t. XII. p. 129 *) veröffentlicht wurde. Nach demselben wurde das kohlensäurehaltige Gas eines Koksofens, nachdem es vorher gewaschen und abgekühlt worden war, mit einer Sodalösung von 9° Bé innig gemischt, um die Kohlensäure an die Lauge zu binden und von den übrigen Gasen zu trennen. Aus der Karbonatlösung sollte durch Erhitzen auf die Siedetemperatur die absorbierte Kohlensäure ausgetrieben und in reiner Beschaffenheit zur Bleiweißfabrikation verwendet werden.

Der von Ozouf benutzte Apparat war in folgender Weise eingerichtet.

In einem aus feuerfesten Ziegeln gemauerten und mit einem Eisenblechmantel umgebenen Ofen (s. Fig. 13) wurde Koks verbrannt. Damit das Verbrennungsgas möglichst viel Kohlensäure enthielt, war die Dicke der von der Verbrennungsluft durchströmten Koksschicht so bemessen, daß, unter Vermeidung von Kohlenoxydgasbildung, der Sauerstoff bis auf einen geringen Rest verbraucht wurde. Die Bewegung der Luft und des Verbrennungsgases wurde durch eine doppelt wirkende Luftpumpe hervorgerufen. Zwischen dieser und dem Ofen war in dem Saugrohr ein zylindrisches, halb mit Wasser gefülltes Gefäß eingeschaltet. Durch

*) Dinglers polyt. Journ. Bd. 177. S. 220.

die Luftpumpe wurde das dem Ofen entströmende Verbrennungsgas in Blasen durch das Wasser gesogen, um gewaschen und abgekühlt in einen Rezipienten eingepreßt zu werden. Dieser bestand aus einem größeren, zylindrischen Kessel aus Eisenblech. Ein oben angeschlossenes Verbindungsrohr führte das Gas weiter den Absorbern zu. Als solche diente eine Reihe mit einander in Verbindung stehender, liegender, zylindrischer Gefäße, durch welche mittels Stopfbüchsen luftdicht eine innerhalb der Zylinder mit Mischflügeln besetzte Welle geführt war. In das erste dieser Mischgefäße wurde zugleich mit dem Gase aus dem Rezipienten mittels einer Pumpe eine Sodalauge von 9° Bé hineingedrückt. Von oben ausgehende und unten einmündende Verbindungsrohre führten Gas und Lauge von Gefäß zu Gefäß und in jedem derselben bewirkte das Rührwerk das Durcheinandermischen derselben. Aus dem letzten Mischzylinder entwich das nicht absorbierte Gas in die Luft, während die Lauge in ein Reservoir floß, aus dem eine zweite Laugenpumpe sie in den Laugenkocher kontinuierlich beförderte.

Der Ozouf'sche Laugenkocher wurde früher beschrieben und durch Fig. 21 im Schnitt dargestellt. Die Einrichtung dieses praktischen Apparats war sehr sinnreich. Die Pumpe drückte die saturierte Sodalauge bei a in den Vorwärmer C. Indem die Flüssigkeit die Röhren umspülte, wurde sie durch die Hitze der in den Röhren aufsteigenden Dämpfe bis zum Sieden erwärmt. Durch b und die Brause c wurde sie in die Rohre des Vorwärmers eingespritzt, um beim Herabfließen weiter erhitzt um von einem Teil der Kohlensäure befreit zu werden. Die so vorgewärmte Sodalauge sammelte sich in B und floß durch das Verbindungsrohr d in den Kochkessel A, woselbst mittels einer Dampfschlange ein Teil des Wassers verdampft und die Hauptmenge der Kohlensäure ausgetrieben wurde. Das Gemisch von Gas und Wasserdampf wurde durch f und B in die Röhren des Vorwärmers C geführt, woselbst der Wasserdampf durch Abgeben

seiner Verdampfungswärme an die vorzuwärmende Lauge größtenteils kondensiert wurde und in flüssiger Form sich der Lauge in B wieder zumischte. Der Rest des Wasserdampfs wurde in der Schlange des Kühlers D ausgeschieden. Das abgekühlte Kohlensäuregas wurde unter einer Gasometerglocke gesammelt. Die aus A durch das Rohr e abfließende, ausgekochte Lauge passierte noch das Schlangenrohr eines Kühlers, worin sie durch kaltes Wasser auf die gewöhnliche Temperatur gebracht wurde, bevor die erste Laugenpumpe sie dem Absorber wieder zuführte.

Trotz des guten Laugenkochers war der Ozouf'sche Apparat im Ganzen noch sehr unvollkommen. Die Bewegung der Gase und der Absorber erforderten sehr viel Kraft. Bei letzterem war nicht einmal das Gegenstromprinzip zur Anwendung gebracht. Das schlecht gereinigte Gas behielt den größeren Teil der schwefligen Säure. Das große Volum der mangelhaft gesättigten Sodalauge machte einen verhältnismäßig sehr großen Aufwand an Brennmaterial erforderlich. Diese und andere Mängel des Ozouf'schen Apparats wurden von dem Verfasser dieser Schrift erkannt, im Jahre 1885 in seinem Werke gerügt und Vorschläge für deren Beseitigung ebendaselbst gemacht.

Die vom Verfasser gemachten Vorschläge waren folgende:

1. Statt des Kindler'schen Ofens sollte die G a s f e u e r u n g zur Erzeugung eines kohlensäurehaltigen Gasgemisches verwendet werden (s. S. 137 der ersten Auflage seines Werks „Die Kohlensäure"). Für den Koksofen gab er in Fig. 19, S. 134 eine verbesserte Konstruktion. Er machte den Vorschlag, mit diesem Ofen einen Röhren-Dampfkessel zu verbinden, um den zum Auskochen der Lauge erforderlichen Dampf zu erzeugen.

2. Zum Abkühlen und Reinigen des Koksofengases von Staub und schwefliger Säure bringt er auf S. 124 einen mit Kalksteinstücken gefüllten Skrubber in Vorschlag (Fig. 20 C).

3. Zur Absorption soll ein hohes zylindrisches Gefäß dienen (Fig. 20 F), welches mit auf einem Siebboden ruhenden Koksstücken gefüllt ist. In demselben bewegt sich das gewaschene Gas von unten nach oben durch die Zwischenräume der Koksfüllung, während die Lauge von oben nach unten auf den Koksstücken herabrieselt. So wird durch die Darbietung großer Berührungsflächen ohne besondere Mischarbeit die Absorption der Kohlensäure bewirkt.

4. Da bei dieser Einrichtung keine besondere Widerstände bei der Bewegung des Gases zu überwinden sind, so sollte diese durch einen Ventilator (Exhaustor) bewirkt werden (s. S. 137 des Werks „Die Kohlensäure").

Durch diese vier Neuerungen wird ein System charakterisiert, für das der Verfasser die Priorität beanspruchen darf und das wir nachstehend, mit seinem Namen bezeichnet, beschreiben wollen.

6. Luhmann's Apparat für Kohlensäuregewinnung aus Gasgemischen.

Die einzelnen Teile des Apparats sind bereits früher in verschiedenen Kapiteln beschrieben worden. Es soll hier nur noch kurz darauf hingewiesen und ihre Zusammenstellung zu der vollständigen Anlage dargestellt werden.

Was das Verbrennen des Koksmaterials betrifft, so verwandte Verfasser anfangs den durch Fig. 15a abgebildeten und früher beschriebenen Ofen, mit dem er zufriedenstellende Resultate erzielte. Später gab er der von ihm früher empfohlenen Gasfeuerung den Vorzug. Er nutzte diese Feuerung in der Weise aus, daß er den Ofen mit einem Röhrenkessel zur Dampferzeugung (s. Fig. 15b) oder mit einem einfachen zylindrischen Kessel zum Auskochen der Lauge verband.

Zum Waschen und Reinigen des Ofengases wurden anfangs zylindrische eiserne Gefäße von 4 m Höhe und 1 m Durchmesser verwandt. Dieselben hatten im Innern eine auf einem durchlöcherten Boden

ruhende Füllung von Kalksteinen, welche aus Stücken von der Größe des Chausseeschotters bestand. Aus einem hochstehenden Reservoir, das durch eine Pumpe aus dem Brunnen immer wieder nachgefüllt wurde, floß oben kaltes Wasser ein und wurde dasselbe durch eine Brause über die obere Fläche der Kalksteinmasse verteilt. Das unterhalb des Siebbodens einströmende heiße Ofengas wurde beim Durchgang durch die Zwischenräume der Steine durch das herabrieselnde Wasser gekühlt. Auch wurde der mitgerissene Flugstaub fortgespült und die schweflige Säure, sowohl vom Wasser als auch vom Kalkstein absorbiert bezw. chemisch gebunden. Da die Metallwände des Zylinders im Laufe längerer Zeit durch die schweflige Säure zerstört wurden, so fertigte man später die Kalksteinskrubber aus Zementmauerwerk in der Weise an, wie es Fig. 12 veranschaulicht. Um das Gas gründlich von der schwefligen Säure zu befreien, mußte es nach einander zwei bis drei solcher Reinigungsapparate passieren, bevor es durch einen Exhaustor dem Absorber zugeführt wurde.

Der Zug der Verbrennungsluft im Ofen und die Bewegung des Gases durch die Apparate wurde von Anfang an durch einen Exhaustor bewirkt, und geschieht solches auch heute noch. Derselbe war hinter dem Waschapparat angeordnet, damit nur das abgekühlte und staubfreie Gas in diese Maschine gelangen konnte.

Als Absorber dienen sehr hohe, aufrecht stehende zylindrische Gefäße aus Eisenblech (s. Fig. 20), welche mit Koksstücken gefüllt sind. Die Kokssäule ruht auf einem Siebboden. In den Raum unterhalb desselben mündet das Rohr ein, durch welches der Exhaustor das Gas eintreibt. Das ausgenützte Gas entweicht durch ein Rohr am oberen Ende in die Luft. Die durch eine Laugenpumpe oben in den Absorber beförderte und durch einen Siebboden auf der Koksfüllung verteilte Lauge rieselt in der Koksfüllung abwärts, absorbiert dabei Kohlensäure aus dem aufsteigenden Gasgemisch und fließt durch ein Rohr unten aus, um sich in einem Reservoir zu sammeln.

Die Höhe dieser Zylinder beträgt 15—25 m, der Durchmesser, sowie der Kubikinhalt der Koksfüllung richtet sich nach der Größe der Anlage. Damit in großen Fabriken die Durchmesser der Zylinder nicht zu groß werden, verwendet man besser mehrere Absorber in der Weise, wie es früher beschrieben wurde. Die großen Vorzüge des Koksabsorbers bestehen darin, daß in demselben beim richtigen Größenverhältnis die Kohlensäureaufnahme am besten und vollständigsten vor sich geht und daß zum Mischen von Flüssigkeit und Gas keine mechanische Kraft erforderlich ist. Dieser Apparat ist daher auch allgemein zur Anwendung gekommen.

Als Laugenkocher verwandte Verfasser anfangs den in der ersten Auflage seines Buchs „Die Kohlensäure“ auf S. 134 durch Fig. 19 K L M angedeuteten Apparat; später einen Kolonnenapparat in der Art, wie solcher zum Abdestillieren des Spiritus in den Brennereien benutzt wird; schließlich ging er dazu über, die Lauge im einfachen zylindrischen Kessel direkt durch das Feuer des Koksofens auszukochen.

Zum Vorwärmen bezw. Abkühlen der Lauge wurden sehr verschieden eingerichtete Apparate versucht. Am besten eignete sich der durch Fig. 25 abgebildete Apparat.

Die aus der Lauge in der Siedehitze ausgetriebene Kohlensäure ist in allen Fällen in einem mäßig großen Gasometer zu sammeln, aus dem die Kompressoren das Gas entnehmen, um es zu verflüssigen. Durch das Steigen und Fallen der Glocke sind die Unterschiede in der Erzeugung und im Verbrauch des Gases zu erkennen und auszugleichen.

In übersichtlich schematischer Gruppierung sind die einzelnen Teile einer Anlage nach des Verfassers System durch die Figuren 27 und 28 dargestellt, um zu zeigen, in welcher Weise Gas und Flüssigkeiten sich bewegen und wie die Erzeugung und der Austausch der Wärme systematisch vor sich geht. In Fig. 27 sind die Einrichtungen skizziert, in welc[illegible] das kohlensäurehaltige Gasgemisch erzeug[illegible] fortbewegt

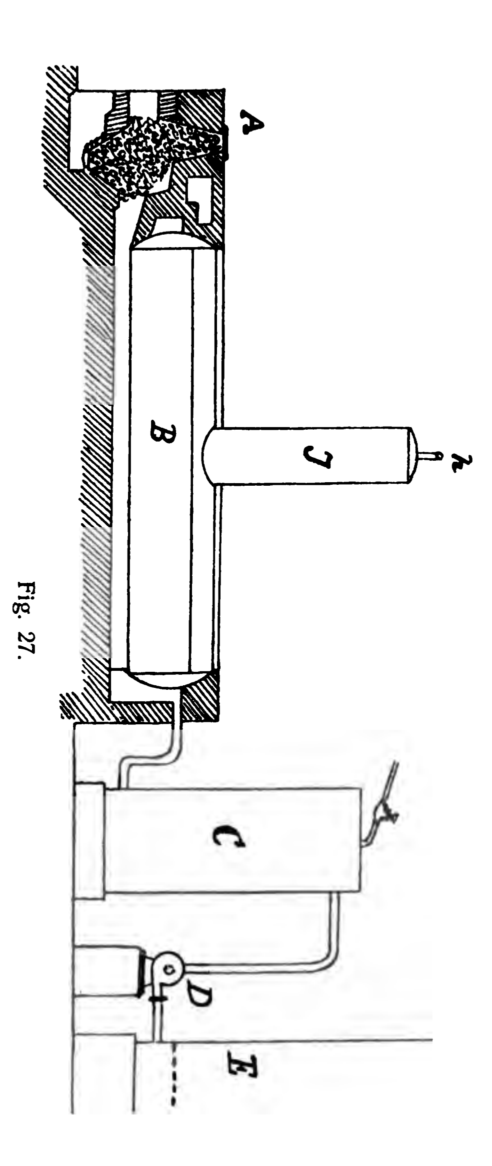


Fig. 27.

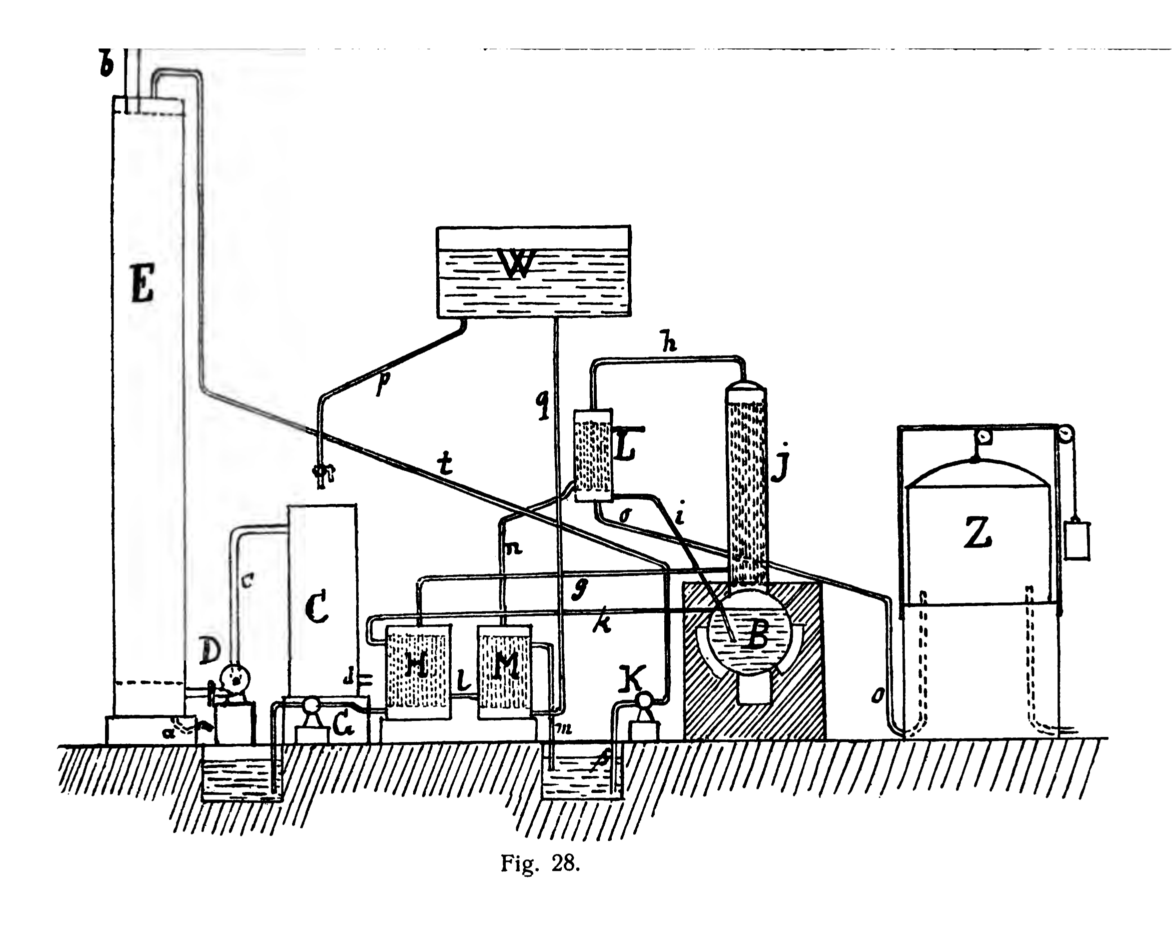


Fig. 28.

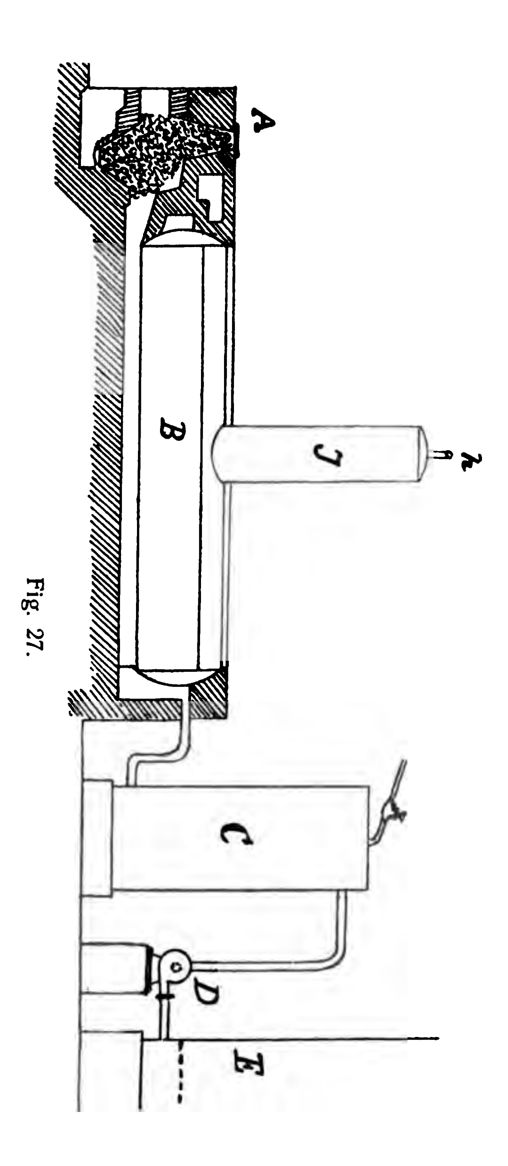


Fig. 27.

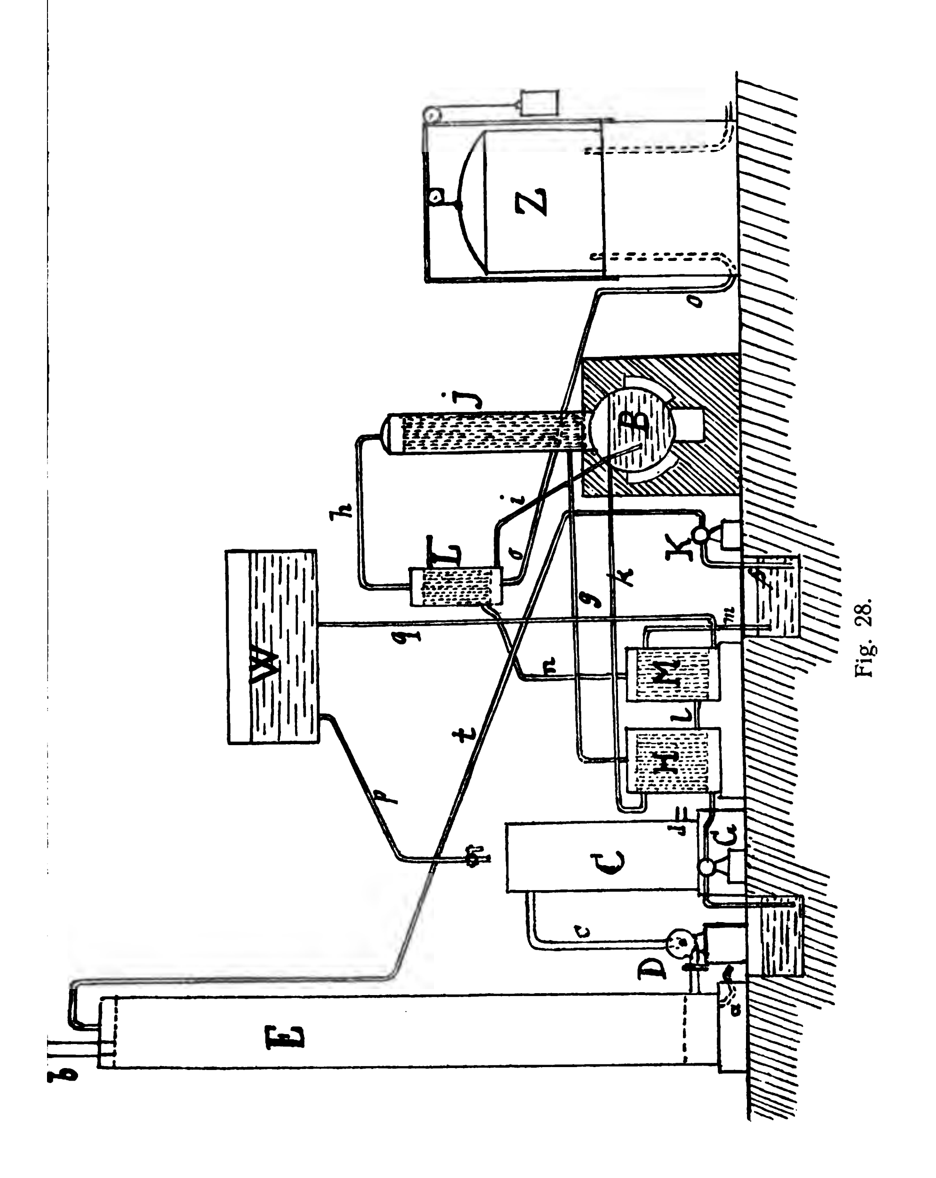


Fig. 28.

und dem Absorber zugeführt wird. Auch ist angedeutet, wie die Hitze des Koksfeuers zum Auskochen der Lauge benutzt wird. Fig. 28 zeigt uns die Apparate, in denen die Lauge zirkuliert, um gesättigt, vorgewärmt, ausgekocht und wieder abgekühlt zu werden.

In Fig. 27 ist A ein Koksverbrennungsofen, in welchem bei genügend dicker Koksschicht der Sauerstoff der Luft und der Kohlenstoff sich zu Kohlenoxydgas verbinden. In der Feuerbrücke ist ein Rohr eingelegt, aus welchem durch zahlreiche Stutzen die Sekundärluft in den Feuerkanal strömt und mit dem heißen Kohlenoxydgase sich mischt. Letzteres verbrennt mit dem Sauerstoff der Sekundärluft unter starker Wärmeentwicklung zu Kohlensäure. Das glühend heiße Gasgemisch heizt den mit saturierter Lauge gefüllten Kessel B. Der Zug der durch den Koks streichenden Primärluft und der hinter der Feuerung einströmenden und genau regulierten Sekundärluft, sowie die Bewegung der Verbrennungsgase, werden durch den Exhaustor D bewirkt. Auf dem Wege durch den Kalksteinskrubber C wird das Gasgemisch durch herabrieselndes Wasser abgekühlt und gewaschen. Das durch den Exhaustor angesogene gereinigte Gas wird durch den Absorber E getrieben, wo die Absorption eines Teils der Kohlensäure durch die Lauge erfolgt. Das Gas entweicht oben aus dem Absorber in die Luft; die mit Kohlensäure zum Teil gesättigte Pottaschelauge macht einen Kreislauf durch Vorwärmer, Laugenkessel, Kühler und Absorber.

Eine schematische Gruppierung der Apparate, welche die Lauge auf ihrem Wege passieren muß, zeigt Fig. 28. Der Koksofen ist nicht sichtbar; der Laugenkessel B nebst Vorwärmer J sind im Schnitt dargestellt; D ist der Exhaustor, C der Waschapparat (Skrubber) und E der Absorber. Zu diesen, bereits erwähnten Apparaten treten noch folgende hinzu: Zwei Laugenreservoire F und N, zwei Laugenpumpen G und K, zwei Laugenkühler, bezw. Vorwärmer M und H, ein Gaskühler L und ein Wasserbehälter W.

Die Laugenpumpe K saugt die Pottaschelauge aus dem Reservoir N und drückt sie beständig oben in den Absorber E hinein, damit sie beim Herabrieseln über die Koksfüllung aus dem emporsteigenden Gasgemisch Kohlensäure aufnehmen kann. Die saturierte Lauge sammelt sich in dem Reservoir F und wird von da durch die Pumpe G weiter befördert. In dem Kühler H wird sie, während sie in den Röhren aufsteigt durch die aus dem Kessel B abfließende, die Röhren des Kühlers umspülende, ausgekochte Lauge vorgewärmt, während diese selbst entsprechend gekühlt wird. Mit einer Temperatur von 60—70° C wird sie durch g in den Vorwärmer J unten eingetrieben. Daselbst findet durch die Wände der Röhren ein Wärmeaustausch statt, wodurch die Lauge auf die Siedetemperatur gebracht wird. Kochend heiß fließt sie durch die Röhren abwärts in den Kessel, indem ihr durch die Berührung mit den heißen Dämpfen bereits ein Teil ihrer Kohlensäure entzogen wird. Im Kessel B wird durch das Feuer des Koksofens die Lauge im beständigen Sieden erhalten und ein Teil ihres Wassers verdampft. Dadurch wird die im Absorber aufgenommene Kohlensäure vollständig wieder ausgetrieben. Das Gas mischt sich mit den in den Röhren von J aufsteigenden Wasserdämpfen, von denen der größte Teil durch Abgabe der Verdampfungswärme an die kühlere Lauge wieder kondensiert wird und mit der erhitzten Lauge in den Kessel zurückfließt.

Die im Kessel B durch Kochen von der lose gebundenen Kohlensäure befreite Lauge fließt durch das Rohr k in den Kühler H und wird daselbst, wie bereits erwähnt, durch die dem Vorwärmer J zustrebende saturierte Lauge auf 70—60° C abgekühlt. Um sie auf die Absorptionstemperatur von zirka 40° zu bringen, muß sie noch einen zweiten Kühler M passieren, in dem sie durch Wasser gekühlt wird. Schließlich gelangt sie durch das Rohr m in das Laugenreservoir N zurück, von wo sie den Kreislauf von neuem antritt.

Das aus J mit einem Rest von Wasserdampf durch das Rohr h abziehende Kohlensäuregas wird

auf dem Wege nach dem Gasometer Z durch den Kühler L geführt, woselbst durch Kühlen mit kaltem Wasser der noch vorhandene Wasserdampf kondensiert und als Kondenswasser durch das Rohr i in den Laugenkessel zurückgeleitet wird.

Ein hochgestellter Wasserbehälter W wird mittels einer Wasserpumpe beständig gefüllt erhalten. Aus demselben fließt durch regulierbare Leitungen kaltes Wasser sowohl nach dem Kalksteinskrubber C als nach den beiden Kühlern M und L. Letztere werden von dem Wasser nach einander durchflossen. Da das Kühlwasser in M nur wenig, höchstens bis auf 40° C, erwärmt worden ist, so kann es dazu benutzt werden, im Kühler L den Rest des Wasserdampfs, welcher der Kohlensäure noch beigemischt ist, zu kondensieren.

Um Feuerungsmaterial zu sparen, ist es erforderlich, in den Vorwärmern bezw. Kühlern die Wärme in möglichst vollkommener Weise zurückzugewinnen. Aus der ausgekochten Lauge lassen sich etwa 50 Proz. der Wärme durch Vorwärmen nutzbar machen. Der Rest geht durch Wasserkühlung stets verloren; doch kann das in den Kühlern M und L erwärmte Wasser zum Speisen des Dampfkessels der Verflüssigungsanlage benutzt werden. Es sind immer zwei Kühler für die Lauge erforderlich. Von großer Wichtigkeit ist der Apparat J, in welchem die saturierte Lauge durch die bedeutende Wärmemenge der Kochdämpfe in die Siedehitze gebracht wird.

Wenn wir demselben, wie es Fig. 29 darstellt, oben eine Kolonne aufsetzen, so wird die Lauge, bevor sie in den Kessel B fließt, soweit von der Kohlensäure befreit, daß nur noch ein kurzes Sieden im Kessel selbst erforderlich ist. Die Einrichtung des ganzen Apparats ist folgende. Den unteren Teil L bildet ein Röhrenvorwärmer bekannter Einrichtung. Die in H (Fig. 28) vorgewärmte und unten in L• (Fig. 29) eingetriebene Lauge wird in L durch die Dämpfe, welche die Röhren passieren, bis zur Siedetemperatur erhitzt. Durch das Rohr r gelangt sie oben in die Kolonne P und fließt darin von Becken zu Becken

abwärts. Auf jedem derselben wird sie durch die aufsteigenden Dämpfe durchkocht und ihre Kohlensäure nach und nach ausgetrieben. Bei genügender Anzahl von Becken wird die Lauge in der Kolonne bereits von der leicht gebundenen Kohlensäure befreit, so daß im Kessel B nur noch die verhältnismäßig geringe Dampfmenge erzeugt zu werden braucht, welche in der Kolonne zum Durchkochen der Lauge dient.

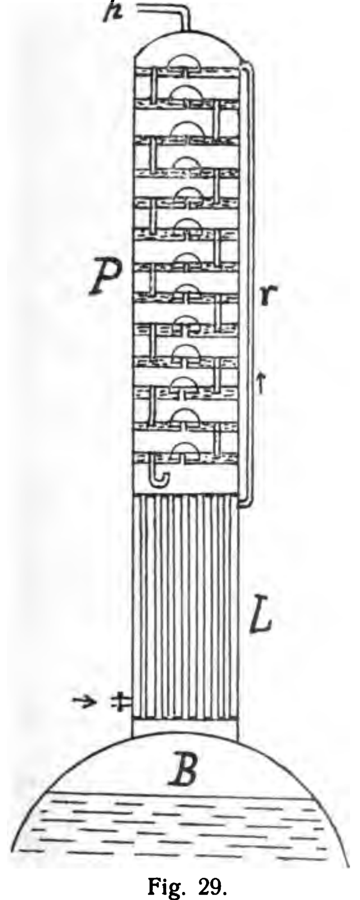


Fig. 29.

Da bei dieser Einrichtung nur ein Teil des Koksfeuers zum Auskochen der Lauge gebraucht wird, so kann ein Teil der Hitze des zu verbrennenden Koks noch zur Dampferzeugung für den Motor verwendet werden.

Wenn die Kohlensäure aus dem Gasgemisch eines Kalkofens nach dem beschriebenen Verfahren gewonnen werden soll, so tritt an die Stelle des Koksofens der durch Fig. 11 (S. 64) dargestellte Schachtofen. Das Gas wird in dem durch Fig. 12 abgebildeten Apparat (auch C in Fig. 28) gereinigt. Ein Exhaustor bewirkt den Ofenzug und treibt das gewaschene Gasgemisch in den Absorber. Da in diesem Falle die Hitze des Kalkofens nicht zum Auskochen der Lauge oder zur Dampferzeugung benutzt werden kann, so muß zu diesen

Zwecken ein besonderes Brennmaterial verwendet werden. Der Laugenkessel B (Fig. 28) ist dann mit einer Steinkohlenfeuerung zu versehen und für die Erzeugung des Dampfs zum Treiben des Motors ist eine besondere Kesselanlage erforderlich, falls nicht eine Naturkraft zu diesem Zwecke zur Verfügung steht. Die übrigen Teile der durch Fig. 28 dargestellten Anlage finden auch bei der Verarbeitung des Kalkofengases in der beschriebenen Weise Verwendung. Da dieses Gasgemisch gehaltreicher ist, als das Koksofengas, so ist die Ausbeute an Kohlensäure erheblich größer, fast doppelt so groß, als bei einem gleichen Volumen des Koksgases. Das Brennmaterial des Kalkofens ist den Fabrikationskosten des gebrannten Kalks zuzurechnen. Der Gewinn an diesem Nebenprodukt kann bei der Kalkulation der Kohlensäure in Abzug gebracht werden. Dadurch werden die Kosten für das Laugenkochen zum Teil wieder ausgeglichen.

Unbequem bei einer Fabrikation dieser Art ist der Umstand, daß zwei Produkte, gebrannter Kalk und Kohlensäure, gleichzeitig zu verkaufen sind, von denen ersterer im Winter in größeren Mengen meistens schwieriger abzusetzen ist Wenn besondere Verhältnisse die Verarbeitung des Kalkofengases zur Fabrikation von flüssiger Kohlensäure nicht begünstigen, so wird es stets vorteilhafter sein, das kohlensäurehaltige Gasgemisch durch Verbrennen von Koks zu erzeugen. Der Betrieb ist einheitlicher; man hat es nur mit einem einzigen Produkt zu tun und kann die Fabrikation dem Absatz desselben anpassen. Die Fabrikationskosten sind im allgemeinen geringer, da die Hitze des Koksofens zum Auskochen der Lauge, bezw. zur Erzeugung der Betriebskraft dienen kann.

Aus der vorstehenden Beschreibung einer Anlage zur Kohlensäuregewinnung aus Koksfeuergasen ist zu ersehen, daß das Verfahren und die Apparate zu einer großen Vollkommenheit gebracht worden sind. Man sollte meinen, daß eine vollkommenere Ausnutzung der Wärme des Koksfeuers kaum möglich sei. Zum Vorwärmen und Auskochen der Lauge reicht die im

Koksofen erzeugte Hitze vollkommen aus, und dürfte bei Anwendung des in Fig. 29 dargestellten Apparats wohl noch ein Überschuß bleiben, der zur Krafterzeugung verwendet werden könnte. Es gibt aber noch einen Weg, die im Koksofen erzeugte Wärme so vorteilhaft auszunutzen, daß nicht allein das Auskochen der Lauge damit bewirkt, sondern daß auch noch sämtliche Kraftleistungen, welche zum Bewegen der Wasser- und Laugenpumpen, des Exhaustors und der Verflüssigungsmaschinen erforderlich sind, dadurch hervorgerufen werden können. Es ist das Verdienst der Firma G. A. Schütz in Wurzen i. S., diesen Weg gefunden und durch kostspielige praktische Versuche erprobt zu haben. Zu dem Zweck wurde in Wurzen eine Probeanlage erbaut, welche der Verfasser wiederholt gesehen hat.

Die Anlage, welche nur für eine Produktion von 250 kg per 12 stündige Schicht eingerichtet wurde, vermag bis 400 kg flüssige Kohlensäure von reinster Beschaffenheit aus 350 kg westfälischen Zechenkoks zu liefern. Verfasser konnte aus dem Fabrikationsbuche ersehen, daß durchschnittlich zu 1 kg flüssiger Kohlensäure weniger als 1 kg Koks verbraucht worden war. Das Material wurde in einem Gasofen eigener Konstruktion verbrannt und die Hitze den zu erwärmenden Flüssigkeiten direkt zugeführt. Besonders sorgfältig war für die Reinigung des Gasgemisches in den Waschapparaten gesorgt. Ganz frei von schwefliger Säure gelangte das Gas in die Absorber. Der von der Firma selbst konstruierte und gebaute Exhaustor arbeitete musterhaft. Dieser, sowie auch sämtliche Pumpen und Kompressoren, zeichneten sich durch ruhigen Gang aus, und machten diese Maschinen in den Fabrikationsräumen nur wenig Geräusch. Den beiden Absorbern war reichlicher Innenraum zugemessen und ging die Aufnahme der Kohlensäure in denkbar vollkommenster Weise vor sich, wie aus der Ausbeute zu ersehen ist.

Trotzdem als Motor eine alte, viel Dampf verbrauchende Dampfmaschine provisorisch benutzt wurde,

reichte doch das Koksfeuer reichlich dazu aus, nicht allein das Gasgemisch für die zu gewinnende Kohlensäure, sondern auch noch sämtliche Wärme zu liefern, welche zum Treiben aller Pumpen etc. und Verflüssigungsmaschinen verbraucht werden mußte.

Rücksichtnahme auf die angemeldeten Patente und mein Versprechen hindern mich, hier die Schütz'schen Verbesserungen der Anlage mitzuteilen. Durch dieselben hat das Verfahren eine solche Vollkommenheit erlangt, daß die flüssige Kohlensäure bei Anwendung desselben auf die denkbar billigste Weise erzeugt werden kann. Es ist in den meisten Fällen die Fabrikation nach dieser Methode vorteilhafter, als die Verarbeitung der, gewöhnlich an unbequemen Stellen vorkommenden, natürlichen Kohlensäure, deren Verwertung durch hohe Frachten immer sehr erschwert wird.

Da die bereits vorhandenen zahlreichen Anlagen nach veralteten Systemen bei verhältnismäßig geringen Kosten mit den erwähnten Neuerungen versehen werden können, so ist es den Besitzern derselben anzuraten, die Umwandlung ungesäumt ausführen zu lassen. Die Geschäftslage der deutschen Kohlensäure-Industrie hat sich infolge der starken Konkurrenz so gestaltet, daß nur diejenigen Firmen lebensfähig bleiben, welche mit den neuesten und vollkommensten Anlagen möglichst billig produzieren können. Alle diejenigen, welche mit veralteten, unvorteilhaft arbeitenden Anlagen sich weiter behelfen wollen, müssen in dem scharfen Konkurrenzkampfe allmälig zu Grunde gehen. Vor diesem Schicksal kann auch das Syndikat sie nicht dauernd schützen; denn die Verkaufspreise dürfen eine gewisse Höhe nicht übersteigen, wenn man nicht neue Konkurrenz hervorrufen will.

Es wurde dem Verfasser mitgeteilt, daß die Ausrüstung einer älteren Koksanlage mit den erwähnten Neuerungen
bei e. Produkt. v. tägl. 1000 kg fl. Kohlens. etw. M. 20.000
„ „ „ „ „ 2000 „ „ „ „ „ 40.000
Kosten verursachen würden, abgesehen von besonderen Veränderungen, welche in jedem einzelnen Falle verschieden sein dürften.

7. Apparat der Firma Kunheim & Co.

Es soll hier noch eine Anlage für die Gewinnung von Kohlensäure aus Koksverbrennungsgas erwähnt werden, welche in der ersten Zeit der Kohlensäure-Industrie in manchen deutschen Fabriken zu finden war, später aber nicht mehr benutzt wurde, weil zu hohe Fabrikationskosten dabei unvermeidlich waren.

Dieses System war in der Kunheim'schen Fabrik in Nieder-Schöneweide bei Berlin ausgebildet und wurde von Konkurrenten vielfach nachgeahmt.

Die einzelnen Teile dieser Anlage sind bereits früher in verschiedenen Figuren abgebildet und soll hier nur kurz beschrieben werden, in welcher Weise der ganze Apparat aus jenen zusammengesetzt war und wie mit demselben gearbeitet wurde.

Zum Verbrennen des Koksmaterials diente ein kleiner Kindler'scher Ofen, dessen Einrichtung dem kleinen Schachtofen b in Fig. 10 entsprach. Derselbe wurde meist in einer Größe hergestellt, daß pro Tag ungefähr 120 kg Koks darin verbrannt werden konnten. Die Dicke der Koksschicht in der Richtung der durchströmenden Verbrennungsluft betrug 250—300 mm, die Breite des Schachts 400 mm und die Höhe desselben 1000—1200 mm. Ein horizontaler Kanal führte die Verbrennungsgase unter einem Laugenkessel, dessen Einrichtung durch Fig. 24 veranschaulicht wird. In der unteren Abteilung A des zylindrischen Gefäßes wurde die gesättigte Lauge durch das Koksfeuer vorgewärmt und in der oberen B wurde dieselbe mittels einer Heizschlange durch Wasserdampf im Sieden erhalten, um die absorbierte Kohlensäure wieder auszutreiben. Das Gemisch von Kohlensäure und Wasserdampf wurde in einen Röhrenkühler geführt und nach Kondensierung des Dampfs das Kohlensäuregas in einem Gasometer gesammelt. Die durch Kochen von der Kohlensäure befreite Lauge floß beständig durch zwei Röhrenkühler, in denen sie durch kaltes Wasser auf solche Temperatur gebracht wurde, daß sie sofort wieder zur Aufnahme von Kohlensäure dienen konnte. Sie floß in

einen niedriger stehenden Absorber, in welchem sie durch eine mechanische Vorrichtung mit dem gereinigten und gekühlten Gase des Koksofens innig gemischt wurde.

Die Bewegung des Gases wurde durch die Mischvorrichtung des Absorbers bewirkt. Letzterer war in der Weise eingerichtet, wie es früher beschrieben und durch Fig. 19 veranschaulicht worden ist. Das Mischen von Flüssigkeit und Gas wurde durch rotierende Spiralrohre bewirkt, von denen jedes in einer besonderen Abteilung eines kastenförmigen Behälters, durch Maschinenkraft drehbar, angeordnet war. Bei jeder Umdrehung wurden gewisse Mengen von der Lauge und dem Gase aufgenommen und in den Windungen durcheinander geschleudert. Im Gegenstrom gelangten beide, Gas und Flüssigkeit von einer Abteilung zur anderen. Das ausgenutzte Gas wurde in die Luft getrieben. Die Lauge floß, nachdem sie die Absorberabteilungen von hinten nach vorn passiert hatte, in ein Reservoir, aus dem sie durch eine Pumpe kontinuierlich in den Laugenkocher befördert wurde.

Der Apparat hatte große Mängel. Die Hitze des Koksfeuers wurde nur sehr wenig ausgenutzt. Auch durch Vorwärmen der Lauge wurde die zum Kochen verwendete Wärme nicht nutzbar gemacht. Die ganze Menge der letzteren mußte durch Steinkohlen, welche unter einem Dampfkessel verfeuert wurden, erzeugt werden. Dieser Kessel lieferte neben dem Kochdampf auch den Betriebsdampf für den Motor, welcher die Pumpen, den Mischapparat des Absorbers und die Verflüssigungsmaschinen zu treiben hatte. Der Kohlenverbrauch war ein sehr bedeutender; auf jede Flasche flüssiger Kohlensäure kam mehr als ein Zentner Steinkohlen.

Der ganze Apparat wurde nur im verhältnismäßig kleinem Maßstabe ausgeführt. In dem Ofen konnten täglich 120 kg Koks verbrannt werden. Aus dem Koksgase wurde eine etwa gleiche Menge flüssiger Kohlensäure gewonnen. Um die Produktion zu verdoppeln oder zu verdreifachen, legte man zwei oder drei solcher Apparate neben einander. Jeder der kleinen

Koksöfen wurde mit einem besonderen Laugenkocher und den dazu gehörigen Kühlern versehen. Zum Auffangen der gewonnenen gasförmigen Kohlensäure diente ein gemeinsamer Gasometer, aus dem die Kompressoren das Gas kontinuierlich behufs Verflüssigung entnahmen.

8. Verfahren von Lane und Pullmann.

Das Verfahren von Lane und Pullmann erregte anfangs lebhaftes Interesse. Die chemischen Vorgänge, worauf dasselbe sich gründet, scheinen zwar gut und glatt zu verlaufen; aber es stellten sich der Ausführung im Fabrikbetriebe soviel Schwierigkeiten entgegen, und der Verbrauch an Brennmaterial war so groß, daß die Kohlensäure sich nach dieser Methode nicht billig herstellen ließ.

Die zu verwendenden Materialien sind Kohlenstoff und Sauerstoff. Diese dienen dazu, einen kleineren Vorrat von Kohlensäure erst in Kohlenoxyd und dann in Kohlensäure umzuwandeln und dadurch die Menge des Gases zu verdoppeln. Die Kohlensäure wird durch glühenden Kohlenstoff (Koks, Holzkohle) geführt und dabei in Kohlenoxyd umgewandelt:

$$CO_2 + C = 2CO.$$

Die beiden so entstandenen zwei Moleküle Kohlenoxydgas werden in Berührung mit einem Körper, welcher in der Hitze leicht Sauerstoff abgibt, z. B. Kupferoxyd, zu Kohlensäure oxydiert:

$$2CO + 2O = 2CO_2.$$

In dieser Weise werden aus 1 Volum Kohlensäure zwei Volumina dieses Gases erzeugt.

Für die Ausführung des Verfahrens konstruierten die Erfinder den durch Fig. 30 abgebildeten Apparat. Die beiden Hauptteile sind der Reduktionsapparat a und der Oxydationsofen k; die Bewegung des Gases wird durch Regulierung der betreffenden Ventile bewirkt. Die vertikal in der Ofenkammer c eingehängte Retorte a wird mit Koks- oder Holzkohlenstücken gefüllt erhalten. Durch g wird das Material nach Bedarf eingeführt; aus dem unten offenen Ende, welches in

Wasser eintaucht, fallen Asche und Schlacken in das Wassergefäß und werden aus demselben von Zeit zu Zeit herausgezogen. Durch die Feuerung d soll die Retorte a soweit erhitzt werden, daß die Füllung derselben in Weißglut erhalten bleibt. Zum Schutz gegen die Stichflamme soll die schmiedeeiserne Retorte durch eine Schamotthülle versehen werden.

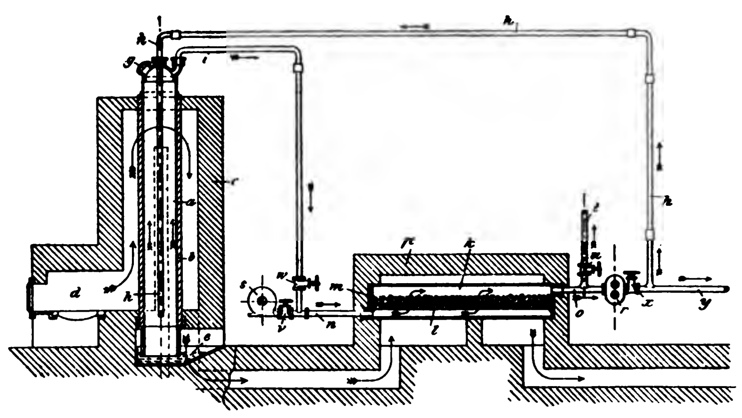


Fig. 30.

Die Kohlensäure wird durch das Rohr h in die Retorte a geleitet und daselbt durch Aufnahme von Kohlenstoff beim Durchstreichen der glühenden Füllmasse in Kohlenoxydgas umgewandelt. Letzteres wird durch das Rohr i fortgeführt und durch n unten in die Retorte des Oxydationsofens k getrieben. Hier liegt auf einem Siebboden l ausgebreitet eine Schicht von Kupferoxydstücken, welche das Kohlenoxydgas durchstreichen muß. Da die aus dem Ofen c austretenden Feuergase die Retorte in k und deren Inhalt in beständiger Rotglut erhalten, so bewirkt der Sauerstoff des Kupferoxyds schnell die Umwandlung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure, von der die eine Hälfte durch o h in die Reduktionsretorte a zurück, die andere durch o y einem Waschapparate und von diesem einem Gasometer zugeführt wird.

Die Regenerierung des Kupferoxyds soll in fol-

gender Weise bewirkt werden. Nach Absperrung der Verbindungen mit der Retorte a öffnet man das Ventil u und treibt mit Hülfe des Ventilators s so lange atmosphärische Kuft durch die heiße Masse in k, bis sich das Kupferoxyd zurückgebildet hat. Bevor die Oxydation wieder stattfinden kann, muß die zurückgebliebene Luft erst vollständig durch Kohlenoxyd verdrängt werden. Damit der Betrieb keine Unterbrechung erleidet, soll abwechselnd mit zwei Oxydationsretorten gearbeitet werden. Es müssen dann die Rohrverbindungen so eingerichtet werden, daß die Retorten beliebig gewechselt werden können. In der ausgeschalteten geht inzwischen die Regnerierung des Kupferoxydes vor sich.

Es dürfte sich empfehlen, statt der direkten die Gasfeuerung zu verwenden. Mit derselben wäre die Verteilung der Hitze an den verschiedenen Stellen besser zu bewirken. Es ist leicht einzusehen, daß dieser Apparat noch sehr unvollkommen und daß das Verfahren nicht geeignet ist, das sogenannte Koksverfahren zu ersetzen.

Kapitel V.

Die Verflüssigung der Kohlensäure.

Der Aggregatzustand eines Körpers ist abhängig von dem Drucke, welcher auf diesem lastet, und von der Temperatur, welche ihn beeinflußt. Durch Vergrößerung des Druckes und durch Verminderung der Temperatur werden die Moleküle näher an einander gerückt; Druckverminderung und Erwärmung bewirken Vergrößerung der molekularen Abstände. Gase werden gewöhnlich solche Körper genannt, welche unter den auf der Erdoberfläche vorhandenen Temperatur- und Druckverhältnissen dauernd gasförmig bleiben. Es kann aber auch jeder flüssige oder feste Körper in den gasförmigen Zustand übergeführt werden, wenn Temperatur bezw. Druck so verändert werden, daß die Bedingungen für seinen gasförmigen Zustand erfüllt sind.

Die Beziehungen zwischen Volumen, Temperatur und Spannkraft einer bestimmten Menge eines gasförmigen Körpers werden ausgedrückt durch das Gesetz von Mariotte, wonach sich die Volumina umgekehrt wie die Drucke verhalten ($v : v_1 = p_1 : p$) und das von Gay-Lussac, wonach die Volumina den absoluten Temperaturen proportional sind ($v : v_1 = T : T_1$). Beide vereinigt ergeben die Regel: Die Volumina derselben Gasmenge verhalten sich, wie die Quotienten aus den absoluten Temperaturen und den Spannkräften:

$$v : v_1 = \frac{T}{p} : \frac{T_1}{p_1}.$$

Da hiernach auch

$$\frac{v\,p}{T} = \frac{v_1\,p_1}{T_1}$$

ist, so erhält man, wenn Volumen mal Druck durch die absolute Temperatur dividiert wird, immer dieselbe, von der Menge und Natur des Gases abhängige konstante Zahl R. Demnach kann man durch die Formel $\frac{v\,p}{T} = R$ oder $v\,p = R\,T$ den Zustand eines Gases ausdrücken.

Ein jedes Gas läßt sich durch genügende Vergrößerung des Druckes und Verminderung der absoluten Temperatur in den flüssigen und schließlich in den festen Zustand bringen. Doch sind bei den einzelnen Gasen die Temperaturen und Spannungen, welche der flüssige Zustand erfordert, sehr verschieden. Namentlich besteht für jeden Körper eine sogenannte kritische Temperatur, oberhalb welcher auch bei beliebig hohen Druckspannungen die Verflüssigung nicht mehr erfolgen kann.

Je mehr die Temperaturverminderung der kritischen Temperatur sich nähert, um so größer wird die Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetze. Diese Anomalie wird dadurch hervorgerufen, daß das Gas von der Flüssigkeit desselben Körpers eine gewisse Menge aufzunehmen vermag, welche umso größer wird, je näher die kritische Temperatur liegt. Wenn man die Beziehung zwischen Druck (p) und Volumen (v) eines Gases durch Kurven, von denen jede einer bestimmten Temperatur (T) entspricht, graphisch veranschaulicht (s. Fig. 31), so haben die Isothermen oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur des Gases wesentlich andere Formen, als die Kurven, welche beträchtlich höheren Temperaturen entsprechen. In Fig. 31 haben wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem, in welchem die Volumina v als Ordinaten und die Drucke p als Abszissen eingetragen werden. Konstruieren wir die Kurven für die verschiedenen Temperaturen, so erhalten wir eine große Zahl von Isothermen. Diese haben für Temperaturen, bei denen noch keine Abweichung von Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze vorhanden ist, eine regelmäßige Form. Später zeigen sich unregelmäßige Bedingungen, die umso

stärker werden, je mehr die Temperatur der kritischen sich nähert. Unterhalb dieser erscheinen die Kurven gebrochen. In der Mitte derselben ist eine horizontale Strecke, welche dem gesättigten Dampfe entspricht, dessen Druck sich durch Verkleinerung des Volums infolge von Flüssigkeitsausscheidung nicht ändert. Der rechts liegende Teil der Kurve gilt für das komprimierte und sich allmälig mit Flüssigkeit sättigende Gas und der links liegende, steil aufsteigende Teil für den vollständig verflüssigten Körper. Für höhere

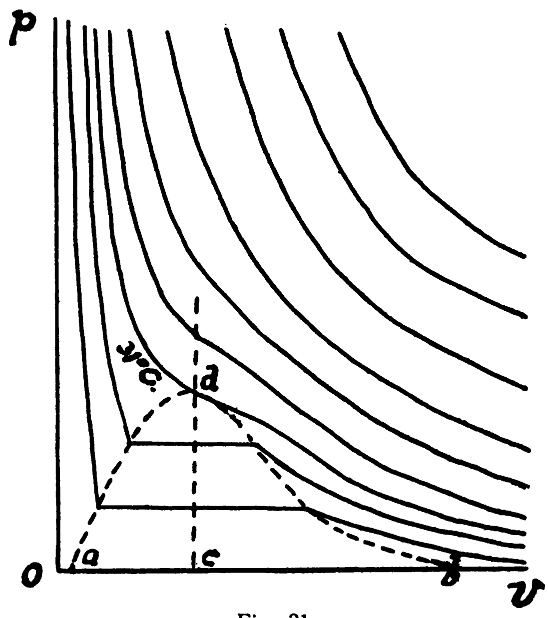


Fig. 31.

Temperaturen wird die mittlere, horizontale Kurvenstrecke immer kürzer, bis sie im kritischen Punkte selbst verschwindet. Darüber hinaus scheidet das komprimierte Gas keine Flüssigkeit mehr aus, sondern letztere bleibt darin gelöst. Die Biegungen der Isothermen lassen erkennen, daß über dem kritischen Punkt hinaus mit zunehmender Temperatur die Menge

der im Gase gelösten Flüssigkeit immer geringer wird, bis schließlich das Mariotte'sche Gesetz wieder zur Geltung kommt. Die durch den kritischen Punkt d gehende Kurve nennt man die kritische Isotherme. Hier ist die Verschiedenheit zwischen Gas und Flüssigkeit nicht mehr zu erkennen. Dieselbe kommt erst wieder zum Vorschein, wenn die Temperatur unter die kritische gesunken ist.

Die kritischen Punkte für die einzelnen Körper liegen bei verschiedenen Temperaturen: Für Wasserstoff bei — 234° C (Druck 20 Atm.), Sauerstoff — 118,8° C (Druck 50,8 Atm.), Kohlensäure + 30,92° C (Druck 75 Atm.), Schwefeldioxyd + 155,4° C (Druck 78,9 Atm.), Wasser + 364° C (Druck 195 Atm.)

Die gasförmige Kohlensäure folgt nur bei niedrigen Drucken dem Mariotte'schen Gesetz. Die Beziehungen zwischen Druck, Volumen und Temperatur mußten durch Versuche genau erforscht werden. Clausius stellte dafür folgende Gleichung auf:

$$p = \frac{R_1 T}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v + \beta)^2}$$

worin p und v Volumen und Druck, T die absolute Temperatur, R eine von der Natur des Gases abhängige Konstante = 0,003663, R_1, c, α und β solche Konstante bedeuten, für welche nach Andrew'schen Versuchen folgende Zahlen ermittelt wurden: $R_1 = 0,003688$, $c = 2,0935$, $\alpha = 0,000843$ und $\beta = 0,000977$.

Die gasförmige Kohlensäure geht nach Andrew bei einer Temperatur von 0° C durch Zusammenpressen auf etwas über 35 Atm. in den flüssigen Zustand über. Die erste flüssige Kohlensäure wurde durch Faraday hergestellt. Er benutzte zu seinen Versuchen eine heberförmig gebogene starke Glasröhre (Fig. 32), welche an einem Ende a zugeschmolzen war. Nachdem er in den verschlossenen Schenkel Schwefelsäure gebracht hatte und darüber ein Platinblech, auf welchem Stückchen von Ammoniumkarbonat lagen, geschoben hatte, schmolz er den offenen Schenkel c

der Röhre zu. Durch vorsichtiges Neigen der Röhre wurden dann Säure und Karbonat mit einander gemischt. Die entwickelte, hoch gespannte Kohlensäure verwandelte sich durch Abkühlung in eine Flüssigkeit, welche sich in dem leeren Schenkel c ansammelte. Die so bereitete flüssige Kohlensäure konnte nicht zu weiteren Versuchen benutzt werden, da das Glasrohr beim Öffnen durch den hohen Druck immer zerschmettert wurde.

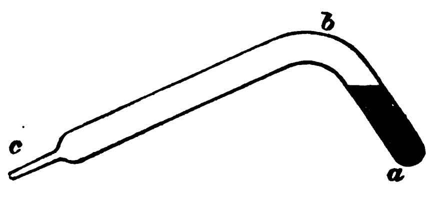


Fig. 32.

Zur Herstellung größerer Mengen des flüssigen Gases ließ Thilorier einen starken, zylindrischen Apparat aus Gußeisen anfertigen, der in folgender Weise eingerichtet war. Die beiden Hauptteile, ein Generator und ein Rezipient konnten mit einander durch ein Rohr verbunden werden. In ersterem wurde aus Natriumbikarbonat und Schwefelsäure Kohlensäuregas entwickelt, welches stark komprimiert in dem abgekühlten Rezipienten sich als Flüssigkeit sammelte.

Nachdem durch Explosion dieses Apparats ein Menschenleben verloren gegangen war, konstruierten Mareska und Donny einen verbesserten Apparat (Fig. 33), welcher aus Schmiedeeisen angefertigt wurde.

Dieser Apparat bestand ebenfalls aus zwei Hauptteilen, dem Generator A und dem Rezipienten B. Überall genau anschließende zylindrische Kupfermantel umhüllten die Bleigefäße. Durch starke schmiedeeiserne Ringe wurden die Seitenwände verstärkt. Zum Festhalten der Böden dienten starke, durch Schrauben festgehaltene und zusammengepreßte Platten. Der Generator war auf einem Gerüst drehbar angeordnet. Seine Öffnung wurde durch einen metallenen Schraubenstöpsel k luftdicht verschlossen. Der Kanal in demselben, welcher sich in zwei Seitenstutzen verzweigte, war durch einen Dreiwegehahn h verschließbar. Nach

dem Füllen wurde an den seitlichen Stutzen ein Rohr r angeschlossen und dadurch die Verbindung mit dem Rezipienten B hergestellt, welcher ähnlich eingerichtet, aber liegend auf einem Stativ befestigt war.

Der Generator, welcher 6—7 Liter Innenraum hatte, wurde in vertikaler Stellung mit 1,8 g Natriumbikarbonat und $4^1/_2$ Liter Wasser von 35—40° C gefüllt. 1 kg konzentrierte Schwefelsäure wurde mit

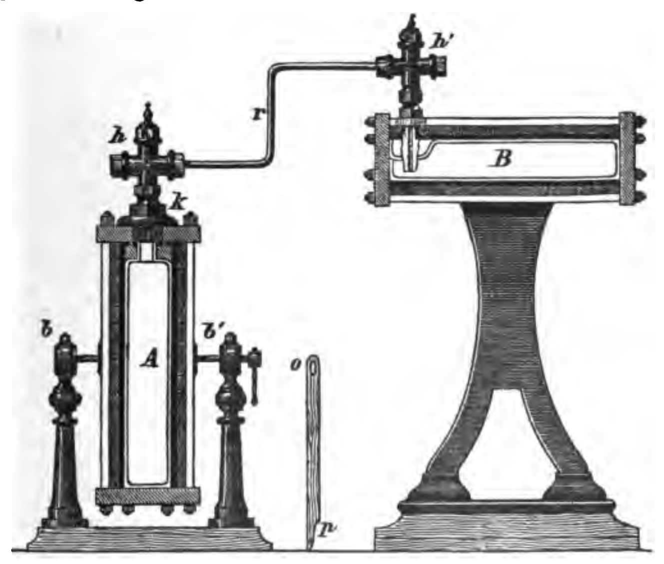


Fig. 33.

Hülfe des Gefäßes o p in den Generator gebracht. Nachdem das Gefäß verschlossen war, wurde es soweit gedreht, daß etwas Säure ausfloß und etwas Kohlensäure zum Verdrängen der atmosphärischen Luft entwickelte. Alsdann wurde der Hahn h geschlossen und durch Drehen von A die Säure ganz dem Karbonat zugängig gemacht. Das wieder vertikal gestellte Gefäß wurde nun durch r mit dem Rezipienten verbunden und die entwickelte Kohlensäure hinübergeleitet. Nachdem das hochgespannte Gas durch Abkühlen in B

sich verflüssigt hatte, wurden durch fünf- bis sechsmalige Wiederholung der Operation etwa 2 Liter flüssige Kohlensäure im Rezipienten B gesammelt.

Einen wichtigen Fortschritt in der Herstellung von flüssiger Kohlensäure bedeutete der Apparat von Natterer, welchen Fig. 1—2 darstellt und welcher bereits auf Seite 6—7 beschrieben worden ist. Dieser Apparat war das Vorbild für die Verflüssigungsmaschinen, welche seit etwa 1880 zur fabrikmäßigen Herstellung der Kohlensäure dienen.

A. Die Einrichtungen zur Verflüssigung der Kohlensäure.

Eine Verflüssigungsanlage besteht aus folgenden Teilen: den Kompressoren, den Reinigungsapparaten, den Kondensatoren, den Füllvorrichtungen und den Rezipienten (Flaschen).

I. Die Kompressoren.

Durch Verdichten und Abkühlen wird die Kohlensäure in den flüssigen Zustand übergeführt. Da Verflüssigung eintritt, sobald die Temperatur des genügend komprimierten Gases unterhalb der kritischen (31° C) liegt, so kann die Abkühlung durch Brunnenwasser bewirkt werden. Das Verdichten oder Zusammenpressen des gasförmigen Körpers wird mittels Luftpumpen durch Maschinenkraft bewirkt. Die dabei freiwerdende Wärme und die latente Verdampfungswärme der Kohlensäure muß in geeigneten Kühlvorrichtungen dem Wasser übertragen werden.

Die von Natterer benutzte einseitig wirkende Kolbenpumpe ist das Vorbild für die später im bedeutend vergrößerten Maßstabe konstruierten Kompressoren geblieben. In einem Pumpenzylinder bewegt sich ein denselben ganz ausfüllender Kolben, der nach außen hin durch eine Stopfbüchse gedichtet wird. Ein- und Austritt des Gases werden durch zwei Ventile, Saug- und Druckventil, vermittelt. Der Apparat muß so stark sein, daß er den hohen Druck auszuhalten vermag. Da es vorteilhafter ist und weniger

Kraft erfordert, wenn das Gas stufenweise verdichtet wird, so benutzt man meistens ein System von drei Kompressoren, deren Größe nach dem Volumen des jedesmal zu verarbeitenden Gases zu bemessen ist. Der größte ist der Vorkompressor, welcher das Gas auf eine Spannung von 1—2 Atm. Überdruck bringt. Der mittlere verdichtet bis auf etwa 10—12 Atm. und der Hockdruckkompressor, welcher den engsten, aber stärksten Zylinder hat, bringt das Gas auf einen Druck

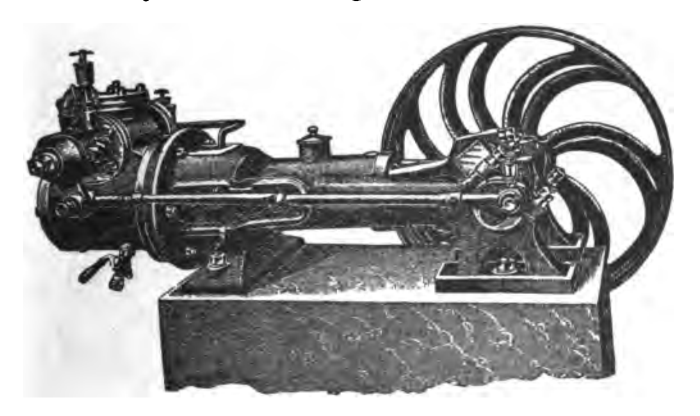


Fig. 34.

von 55—60 Atm., bei dem durch genügende Abkühlung Verflüssigung erfolgt. Wenn die Temperatur auf 15° C gebracht werden kann, so genügt ein Druck von 52,16 Atm., um das komprimierte Gas flüssig zu machen. Ist die Temperatur etwas höher oder ist das Kohlensäuregas etwas lufthaltig, so muß der Druck entsprechend größer sein.

Während der Vorkompressor gewöhnlich für sich allein in Bewegung gesetzt wird, bilden die beiden anderen Zwillingsmaschinen, deren Kurbeln an der Welle so angeordnet sind, daß der Kolben des einen Kompressors dann saugt, wenn der andere preßt. Der Antrieb erfolgt meistens durch Riemscheiben, welche durch eine Transmission in Bewegung gesetzt werden. Sowohl die einzelnen als auch die Zwillingskompres-

soren werden auch wohl mit Dampfzylindern versehen, deren Kolbenstangen direkt mit den Kompressorkolben verbunden sind. Tandemkompressoren sind solche, welche hinter einander angeordnet sind und deren Kolbenmitten in einer geraden Linie liegen.

Der Vorkompressor ist meistens eine doppeltwirkende Luftpumpe gewöhnlicher Konstruktion. Durch

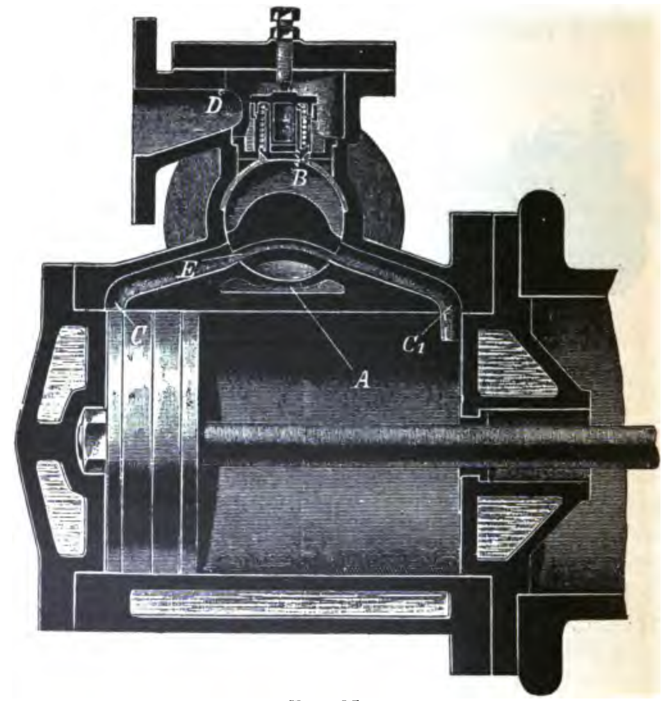


Fig. 35.

die hohlen Zylinderwände wird kaltes Wasser geleitet, um das durch die Pressung erhitzte Gas sowie auch Zylinder und Kolben soweit abzukühlen, daß das Dichtungsmaterial nicht verbrannt werden kann.

Sehr brauchbar ist die durch Fig. 34 abgebildete Drehschieber-Luftpumpe der Firma G. A. Schütz, bei der das im schädlichen Raume zurückbleibende,

verdichtete Gas auf die Saugseite geführt wird, damit das anzusaugende Gasquantum um den eventuell im schädlichen Raume expandierenden Rest nicht vermindert wird. Der Drehschieber wird durch ein Exzenter und Stange mittels Kurbel in Bewegung gesetzt.

Fig. 35 veranschaulicht schematisch die Arbeitsweise dieser Pumpe. Das angesaugte Gas tritt bei A in den Zylinder ein, wird mittels des durch Exzenter bewegten Drehschiebers B abwechselnd durch die Kanäle C und C_1 geleitet und durch den Kolben in das Zylinderinnere gesaugt, von wo dieser sie durch dieselben Kanäle C und C_1 bei geänderter Schieberstellung durch das Rückschlagventil D in die Druckleitung befördert. Der enge Kanal E verbindet die Totpunkte beider Kolbenseiten und bewirkt den Druckausgleich. Dimensionen, Kraftbedarf und Leistung dieser Kompressoren in den gangbarsten Größen sind aus nachstehender Tabelle zu ersehen.

Nummer der Pumpe . .	0	1	2	3	4	5	6
Durchmesser d. Kolbens in mm	120	160	200	250	300	400	500
Hub des Kolbens in mm .	120	160	200	250	300	400	500
Umdrehungen in der Minute	200	200	200	180	180	150	120
Stündlich vom Kolben durchlaufenes Volumen in m^3	40	75	147	260	450	885	1385
Weite der Saugleitung in mm	40	60	70	100	125	175	225
Durchmesser der Festriemscheibe in mm . .	500	600	800	900	1000	1500	2000
Breite der Festriemscheibe in mm	90	100	120	140	160	200	250
Kraftbedarf in eff. HP . .	1	1,8	3,6	6,5	11	22	34

Die Einrichtung eines einfach wirkenden für hohen Druck geeigneten Kompressors wird durch Fig. 36 veranschaulicht. In dem Zylinder b bewegt sich der Preßkolben a, welcher zylindrisch gestaltet und am Ende halb-

kugelig abgerundet ist. Er paßt genau in die Höhlung b, so daß der schädliche Raum möglichst klein wird. Der gewöhnlich aus Gußeisen angefertigte Kolben ist hohl und so eingerichtet, daß er von einem Kühlwasserstrom durchflossen werden kann, welcher durch biegsame Gummirohre zu- und abgeleitet wird. An der Oberfläche ist der Preßkolben, ebenso wie die innere Zylinderhöhlung glatt abgedreht. Die Dichtung wird durch eine gut passende Ledermanschette g bewirkt. Diese wird durch das ringförmige Metallstück h festgehalten; ihr Rand legt sich eng um den Preßkolben, gegen dessen Fläche der Gasdruck ihn so fest drückt, daß die Fuge vollkommen dicht bleibt. In h ist ein ringförmiger, den Kolben umschließender Kanal m eingedreht, in welchen das Schmiermaterial, chemisch reines Glyzerin, eingeführt wird. Die Stopfbüchse k verhindert, daß die Schmierflüssigkeit durch die Fuge nach außen entweichen und verloren gehen kann. Durch den Hohlraum w wird kaltes Wasser geleitet, um den Apparat und das komprimierte Gas zu kühlen.

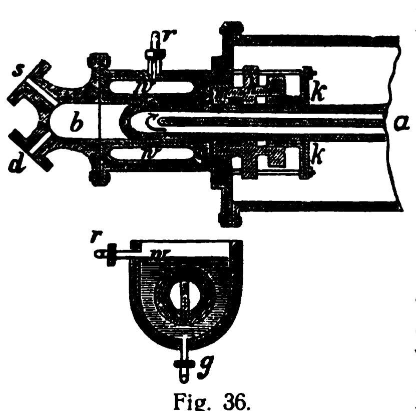


Fig. 36.

Die Ventile werden in die Höhlungen der Stutzen s und d eingesetzt. Sie füllen diese ganz aus und ihre Endflächen fallen genau mit der halbkugeligen Wölbung des Kanals b zusammen.

Die Einrichtung dieser Ventile ist aus Fig. 37 zu erkennen. Bei dem Saugventil s wird das Ventil v durch eine Spiralfeder f in der Richtung nach außen gegen den Ventilsitz gedrückt. Daher kann sich das Ventil nur dadurch öffnen, daß beim Rückgange des

Kolbens ein Vakuum entsteht, welches das angesogene Gas ausfüllen will. Beim Druckventil wird durch die Spiralfeder f_1 das Ventil in umgekehrter Richtung gegen den Ventilsitz gedrückt, so daß es durch das zusammengepreßte Gas geöffnet werden kann.

Durch Fig. 38 wird eine Kompressionsanlage der Sürther Maschinenfabrik abgebildet. Dieselbe besteht aus Zwillingskompressoren und Kondensator. Von den beiden Riemscheiben ist die Festsitzende recht schwer, damit sie als Schwungrad dienen kann. Durch Pleuelstangen mit Kreuzkopf und Kurbeln wird die Bewegung der durch eine Transmission mittels Riemen angetriebenen Welle auf die Preßkolben übertragen. Rechts ist der größere Kompressor, welcher das ihm vom Vorkompressor zugetriebene Gas weiter verdichtet und, nachdem es in der inneren Kühlschlange des links stehenden Kondensators wieder auf eine niedrige Temperatur gebracht ist, dem kleineren Hochdruckkompressor zuführt. Dieser verdichtet das Gas soweit, daß es in dem äußeren Schlangenrohre des Kondensators nach genügender Abkühlung in den flüssigen Zustand übergehen kann.

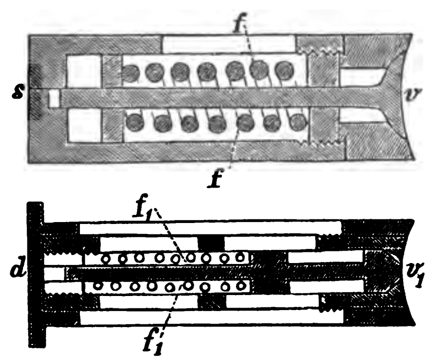


Fig. 37.

Die Kurbeln sind so gestellt, daß die beiden Kolben abwechselnd pressen und saugen und ihre Kraftleistungen nicht zusammen fallen. Da der Kraftverbrauch in den Phasen einer Umdrehung sehr verschieden ist, so ist ein Ausgleich durch die Zentrifugalkraft des Schwungrades erforderlich.

Die Kolben der beiden Kompressoren haben verschiedene Durchmesser. Da der Kolben der rechts

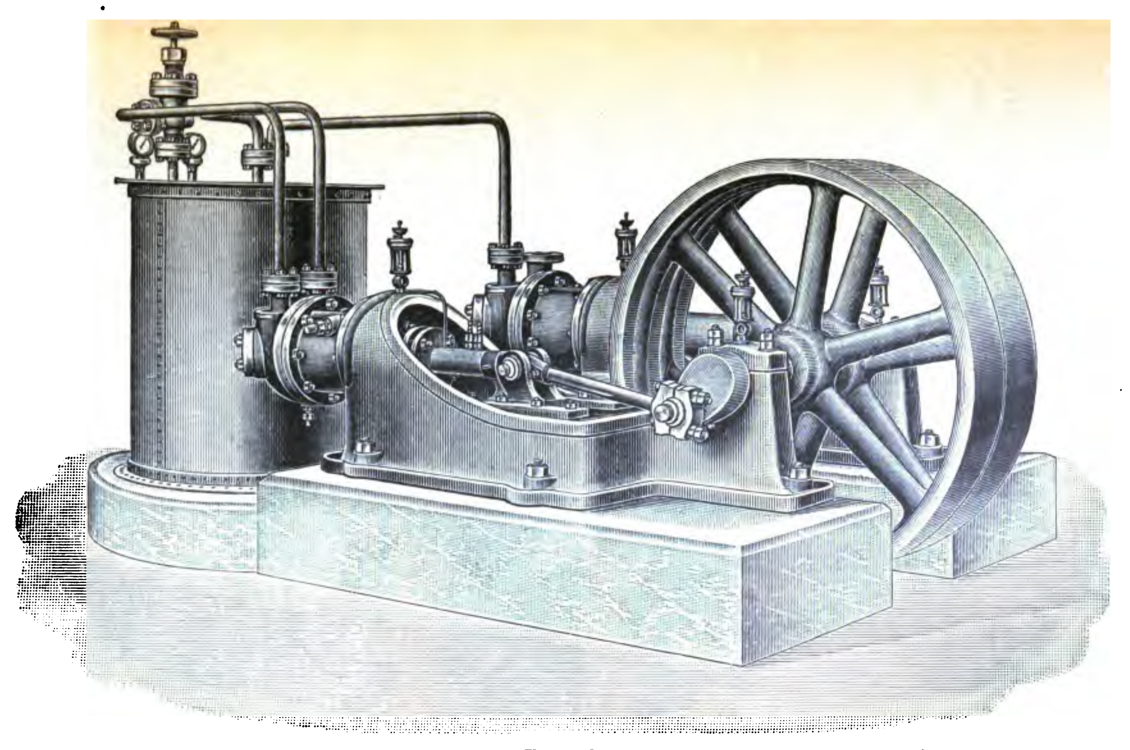


Fig. 38.

liegenden Maschine ein größeres Gasvolumen von entsprechend niedrigerer Spannung zu verarbeiten hat, so ist er der größere. Es wird so eingerichtet, daß das Produkt aus Kolbenquerschnitt und Druck bei beiden Kompressoren ziemlich gleich ist.

Da die Kohlensäure nicht verunreinigt werden und keinen üblen Geruch annehmen darf, so kann als Schmiermaterial für die Kolben nur chemisch reines Glyzerin verwendet werden.

II. Die Apparate zum Trocknen und Reinigen der gasförmigen Kohlensäure.

Die gasförmige Kohlensäure, welche nach irgend einem der früher beschriebenen Verfahren hergestellt worden ist, enthält stets in geringen Mengen Wasserdampf. Zuweilen sind auch noch Spuren solcher flüchtiger Körper, welche mit einem besonderen Geruch behaftet sind, darin vorhanden. Die heißen komprimierten Kohlensäuredämpfe, welche in den Kompressoren mit dem Glyzerin in Berührung kommen, nehmen einen Teil dieses Schmiermaterials mit sich fort und müssen davon befreit werden, bevor sie in den Kondensator gelangen, weil das Glyzerin sonst mit der flüssigen Kohlensäure in die Rezipienten gelangen würde. Um die zu verflüssigende Kohlensäure von diesen Fremdstoffen zu reinigen, benutzt man geeignete Vorrichtungen, welche nachstehend beschrieben werden sollen.

Um das Gas von der Feuchtigkeit zu befreien, führt man dasselbe auf dem Wege nach den Kompressoren durch Chlorkalziumzylinder, deren Einrichtung durch Fig. 39 veranschaulicht wird. Da das Gas noch keine erhebliche Spannung zu haben pflegt, so sind diese Zylinder meistens aus Gußeisen, seltener aus Kesselblech angefertigt. Die Höhe pflegt 2—3 m bei 50—60 cm Durchmesser zu sein. Der Apparat wird mit Stücken geschmolzenen Chlorkalziums, deren Masse auf dem Siebboden s ruht, angefüllt. a ist die Beschickungs- und b die Entleerungsöffnung. Das zu

trocknende Gas tritt durch c unterhalb des Siebbodens ein, wird beim Durchstreichen der Chlorkalziumsäule getrocknet und gelangt durch eine an d angeschlossene Rohrleitung nach dem Vorkompressor. Das von dem Chlorkalzium aufgenommene Wasser sättigt sich mit diesem Salze und sammelt sich als Lauge unten in dem Apparate. Diese wird mittels Hahn von Zeit zu Zeit entfernt. Größere Werke pflegen die Chlorkalziumlauge zu sammeln und, nachdem durch Abdampfen und Schmelzen in flachen Pfannen das Wasser ausgetrieben ist, das trockne Salz immer wieder zu verwenden. Es werden meistens zwei solcher Apparate verwendet, welche das Gas nacheinander passieren muß. Die Chlorkalziumfüllung muß täglich wieder ergänzt werden.

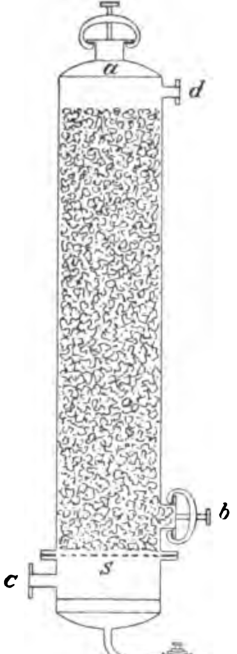


Fig. 39.

Wenn das Gas von einem ihm anhängenden Geruche befreit werden soll, so läßt man es auf dem Wege von den Trockenapparaten nach dem Vorkompressor noch einen mit Holzkohlenstücken gefüllten Zylinder gleicher Einrichtung passieren, damit die riechenden organischen Stoffe von der Kohle absorbiert werden.

Um die im Hochdruckkompressor verdichtete, heiße Kohlensäure von dem Glyzerin zu befreien, benutzt man den durch Fig. 40 abgebildeten Reinigungsapparat, welcher für den hohen Druck genügend starkwandig aus Stahl hergestellt wird. Das zylindrische Gefäß hat bei 15—20 cm Durchmesser eine Höhe von 1,5—2 m. Im Innern hat es eine Füllung von wallnußgroßen Kieselsteinen, welche auf dem Siebboden s ruht. Das komprimierte Gas dringt durch c unten

ein, durchstreicht die Steinfüllung und geht durch d nach dem Kondensator. Das ausgeschiedene Glyzerin wird von Zeit zu Zeit mittels des Ventils u aus dem Apparate entfernt.

Wenn die Rohrleitung zwischen Hochdruckkompressor und dem Glyzerinausscheider recht lang ist, so pflegt man diesen Apparat nicht besonders abzukühlen. Ist solches nicht der Fall, so pflegt man wohl diesen Reinigungsapparat im Kondensator selbst anzuordnen. Wenn das durchstreichende Gas etwas gekühlt wird, scheidet das Glyzerin sich besser aus dem Gase ab.

III. Die Kondensatoren.

Damit das im Hochdruckkompressor auf 52 bis 60 Atm. verdichtete Gas in den flüssigen Zustand übergehen kann, muß ihm die latente Verdampfungswärme entzogen werden. Dieselbe beträgt 65 bis 70 Kalorien, wenn die Verflüssigung bei 15—20° C erfolgt. Zu diesem Zweck benutzt man die bekannten Kühlapparate, bei denen das zu kühlende Material durch Spiralrohre geführt wird, welche von dem die Wärme aufnehmenden Medium, hier kühles Brunnenwasser, umgeben sind.

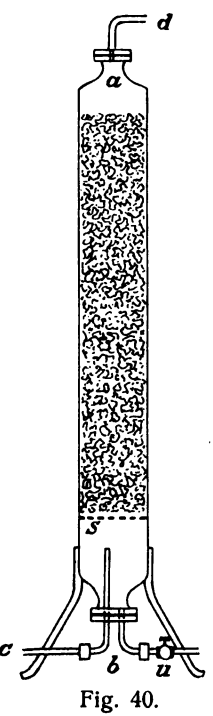


Fig. 40.

Da das Verdichten der Kohlensäure stufenweise ausgeführt wird, so muß das Gas nach jeder Kompression gekühlt werden. Bei dem Vorkompressor begnügt man sich mit der Wasserkühlung in den hohlen Zylinderwänden. Zwischen dem zweiten und den Hochdruckkompressor schaltet man einen Kühlapparat ein, dessen Einrichtung aus Fig. 41 zu ersehen ist.

In einem zylindrischen oben offenen Wassergefäße ist ein Spiralrohr eingesetzt, durch welches das heiße Kohlensäuregas von oben nach unten geführt wird. Das aus dem Gase sich ausscheidende Glyzerin und Wasser sammelt sich in dem unteren Teil h des vertikal aufsteigenden Rohrs e und wird mittels eines dünnen Kupferrohrs mit Hülfe des Ventils g zeitweise herausgedrückt. Ein an d angeschlossenes Rohr führt das gekühlte Gas dem Hochdruckkompressor zu. Das Kühlwasser tritt durch a unten ein und das erwärmte Wasser verläßt durch b den Apparat.

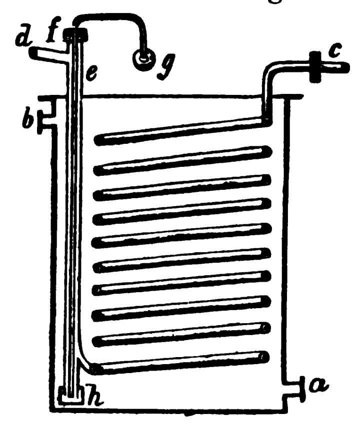


Fig. 41.

Das eiserne oder stählerne Spiralrohr hat 30—40 mm lichte Weite. Bei einer Produktion von 100 kg flüssiger Kohlensäure pro Stunde sind 25 Windungen von 1 m Durchmesser erforderlich.

Da bei dem hohen Druck, des aus dem Hochdruckkompressor dem eigentlichen Kondensator (Fig. 42) zugetriebenen Gases das Spiralrohr nur eine geringe Weite von etwa 25 mm haben kann, damit die Wandstärke nicht zu groß und das Wärmeleitungsvermögen nicht zu gering wird, wendet man bei diesem Apparate eine 3—4 fache Rohrspirale an, welche durch die Verbindungsstücke d und f an das Zuleitungs- bezw. Ableitungsrohr angeschlossen ist. Der Glyzerinabscheider ist hier in der Mitte des Apparats eingesetzt. Das Rohr a b treibt das verdichtete Gas in den Abscheider ein und c d führt es der dreifachen Kühlschlange zu. Das ausgeschiedene Glyzerin kann durch das Kupferrohr i mittels Ventil v zeitweise herausgedrückt werden. Durch das Kühlwasser, welches das Gefäß von unten nach oben durchfließt, wird der verdichteten Kohlensäure

die Verdampfungswärme entzogen und der flüssige Zustand herbeigeführt. Das verflüssigte Produkt wird durch f h den Abfüllvorrichtungen zugeführt. Um die erforderliche Kühlfläche zu erzielen, muß die Kühlschlange recht zahlreiche Windungen haben. Bei 60 cm Durchmesser und 25 mm lichter Weite des dreifachen Spiralrohrs sind für eine stündliche Produktion

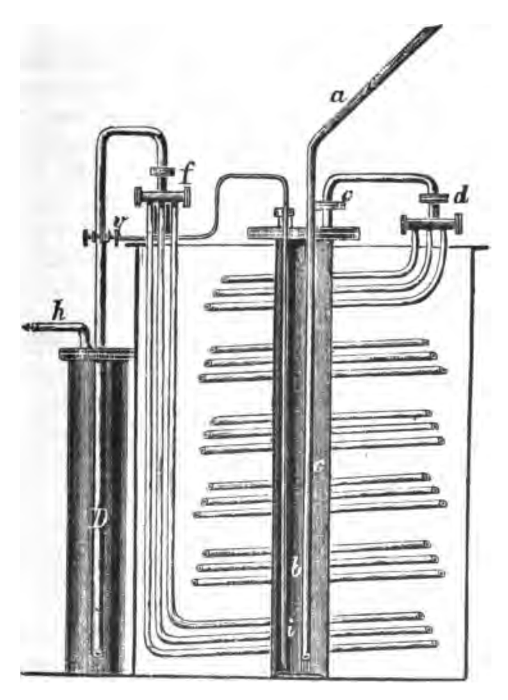


Fig. 42.

von 100 kg flüssiger Kohlensäure etwa 120 Windungen erforderlich. Es empfiehlt sich, die aus f austretende flüssige Kohlensäure in dem Zylinder D durch eine Füllung von kleinen Koksstücken oder Kieselsteinen von unten nach oben gehen zu lassen, damit etwa noch vorhandene feste Teile, zerriebenes Dicht-

ungsmaterial etc., zurückgehalten werden. Diese würden sich leicht in den engen Kanälen der Ventile festsetzen und letztere verstopfen.

IV. Die Rezipienten (Flaschen) und die Füllvorrichtungen.

Der Rezipient, in dem Natterer die in seiner Maschine verdichtete und verflüssigte Kohlensäure sammelte, hatte unten ein Rückschlagventil, durch welches hindurch das Produkt hineingetrieben wurde und oben ein Niederschraubventil nebst seitlichen Ausgangsstutzen. Dieser Rezipient war das Vorbild für die sogenannte Kohlensäureflasche, den zylindrischen Behälter aus Eisen oder Stahl, welcher zum Aufbewahren der flüssigen Kohlensäure dient. Das Rückschlag- oder Druckventil ist ein Teil des Kompressors und durfte am Rezipienten fehlen, da die Kohlensäure durch den Stutzen des geöffneten Niederschraubventils in den Behälter hineingedrückt werden konnte.

Die ersten „Kohlensäureflaschen“, welchen Namen diese Rezipienten allgemein führen, waren aus schmiedeeisernen Rohren mit geschweißter Naht angefertigt. Rohre von 120 mm lichter Weite und 9—10 mm Wandstärke wurden in Längen von 1000—1200 mm abgeschnitten. An beiden Enden wurden schmiedeeiserne, genau passende, kreisrunde Scheiben dicht hineingeschweißt und die eine derselben in der Mitte durchbohrt. In ein konisches Gewinde der Durchbohrung wurde dichtschließend der genau passende Gewindestutzen eines Niederschraubventils eingeschoben. Zum Schutze des Ventils wurde an einen nach außen hervortretenden Vorsprung des oberen Bodens mittels Gewinde eine Eisenkappe angeschlossen, welche entfernt werden mußte, wenn die Flasche gefüllt oder entleert werden sollte.

Da die schmiedeeiserne Flasche ein zu großes Gewicht hatte — die Zehnkiloflasche wog leer 42 bis 45 kg und gefüllt durchschnittlich 53 kg, — so wurde

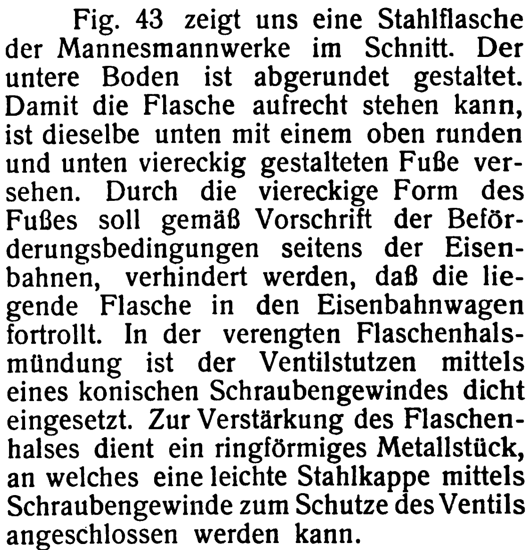
der Transport der flüssigen Kohlensäure dadurch sehr verteuert. Man war daher bemüht, diese Behälter aus festerem Material dünnwandiger und leichter herzustellen. Statt der schmiedeeisernen Rohre nahm man Stahlrohre, deren Enden man in der Schweißhitze zusammenzog, damit die eingeschweißten Böden nur klein und leicht zu sein brauchten. In dieser Zeit (etwa 1891) wurden nach dem Mannesmann-Verfahren Röhren aus nahtlosem Gußstahl angefertigt. Ein ursprünglich voller zylindrischer Stahlblock wird dabei durch die Vorgänge beim Walzen unmittelbar in ein Rohr von entsprechend größerer Länge verwandelt, und zwar in der Weise, daß die bei dem ursprünglichen Blocke parallel zur Achse verlaufenden Fasern aus dem massiven Zylinder in spiralförmiger Anordnung auf die Mantelfläche des neugebildeten Rohres umgelagert werden. Während nach dem gewöhnlichen Walzverfahren irgend welche unganze, mit Spaltflächen oder Blasen behaftete Stellen nicht zu vermeiden und zu beseitigen sind, bot das neue Verfahren an sich eine zuverlässige Prüfung des verarbeiteten Materials und mußte das fertig gewalzte Stück notwendig von tadelloser Beschaffenheit sein.

Bei dem zu den schmiedeeisernen Flaschen zur Verwendung kommenden Materiale war es Hauptbedingung, daß es gut schweißbar war. Man war daher auf Eisen von niedrigem Kohlenstoffgehalt angewiesen, dessen Bruchfestigkeit bei 30—38 kg auf den Quadratmillimeter gelegen ist. Dieses Eisen mußte zur Herstellung eines Rohres durchweg auf die Schweißhitze gebracht und dadurch in seinem Gefüge gelockert werden. Dagegen wird zu den nahtlos gewalzten Röhren ein Siemens-Martinstahl von 50—70 kg Bruchfestigkeit verwendet. Beim Walzen ist nicht die Schweißhitze, sondern nur die gewöhnliche Walztemperatur erforderlich. Beim Walzen der Kohlensäureflaschen bot das Verfahren den wesentlichen Vorteil, daß alle Schweißnähte, sogar in den Böden, ganz fortfallen, da gleich beim Walzen der untere Boden hergestellt und das andere offene Ende so zusammengezogen wurde, daß

in die enge, später mit Gewinde versehene Öffnung das Ventil direkt eingeschraubt werden konnte.

Bei der Prüfung der Mannesmannröhren auf inneren Druck in der mechanisch-technischen Versuchsanstalt in Charlottenburg ergab sich, daß ein Aufreißen derselben durch inneren Druck bei Belastungen von 50,7—75,2 kg auf den Quadratmillimeter, je nach Art des verwendeten Stahls erfolgte. Aus Tiegelstahl gewalzte Röhren hatten die Bruchgrenze erst bei 95 kg und darüber.

Für die nach dem Mannesmannverfahren hergestellten Kohlensäureflaschen ist bei der Berechnung der Wandstärken ein Betriebsdruck von 10 kg und für den Probedruck von 20 kg auf den Quadratmillimeter zugrunde gelegt. In Wirklichkeit können diese Flaschen, wie die Charlottenburger Prüfungsresultate zeigen, bedeutend höhere Drucke aushalten.



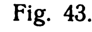

Fig. 43.

Fig. 43 zeigt uns eine Stahlflasche der Mannesmannwerke im Schnitt. Der untere Boden ist abgerundet gestaltet. Damit die Flasche aufrecht stehen kann, ist dieselbe unten mit einem oben runden und unten viereckig gestalteten Fuße versehen. Durch die viereckige Form des Fußes soll gemäß Vorschrift der Beförderungsbedingungen seitens der Eisenbahnen, verhindert werden, daß die liegende Flasche in den Eisenbahnwagen fortrollt. In der verengten Flaschenhalsmündung ist der Ventilstutzen mittels eines konischen Schraubengewindes dicht eingesetzt. Zur Verstärkung des Flaschenhalses dient ein ringförmiges Metallstück, an welches eine leichte Stahlkappe mittels Schraubengewinde zum Schutze des Ventils angeschlossen werden kann.

Die nahtlos gewalzten Stahlflaschen konnten mit erheblich geringeren Wandstärken hergestellt werden

und betrugen ihre Gewichte wenig mehr als die Hälfte von dem der alten Eisenbehälter. Nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die Dimensionen und Gewichte der Mannesmannflaschen verschiedener Größen.

Das Gewicht des Ventils beträgt einschließlich Verschlußmutter etwa 710 gr.

Der Fassungsraum der Flaschen wird durch direkte Wägung des Wasserinhalts bestimmt. Nach gesetzlicher Vorschrift soll auf 1 kg flüssige Kohlensäure 1340 cm³ Fassungsraum in den Flaschen vorhanden sein, damit bei der enormen Ausdehnung der flüssigen Kohlensäure durch die Wärme der Druck nicht zu hoch steigen kann.

In früherer Zeit wurden viele Explosionen von Kohlensäureflaschen dadurch verursacht, daß dieselben zu voll gefüllt waren und für die Ausdehnung durch Wärme der erforderliche Spielraum fehlte. Da durch die Sonnenwärme die in Flaschen eingeschlossene flüssige Kohlensäure über ihre kritische Temperatur erhitzt und hierdurch auch die Explosion verursacht werden kann, so sollen nach einer polizeilichen Vorschrift mit verflüssigten Gasen gefüllte Behälter auf dem Transporte bedeckt und gegen die Einwirkuug der Sonnenstrahlen geschützt sein.

Fassungsraum für CO_2 in kg	5	8	10	15	20	25	50	100
Wasserinhalt in l . .	6,7	10,72	13,4	20,1	26,8	33,5	67	134
Außendurchmess. in mm	140	140	140	160	203	203	203	203
Wandstärke in mm . .	5	5	5	5,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Höhe ohne Ventil in mm	630	920	1130	1260	1100	1314	2520	4900
Leergewicht ohne Ventil in kg	15	20	23	31	42	50	87	162

Bald nach Bekanntwerden des Mannesmannverfahrens wurden auch noch andere Walzverfahren ausfindig gemacht, um nahtlose Stahlrohre und Stahlflaschen herzustellen. Seit 1893 fertigte die Aktiengesellschaft „Phönix“ in Laar bei Ruhrort Stahlflaschen

für verflüssigte Gase an, deren Festigkeit bei möglichst geringer Wandstärke ebenfalls groß war.



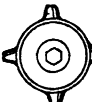


Fig. 44 A.

Zur Herstellung dieser Behälter wird je ein durch Walzen und Schmieden vorgearbeiteter Stahlblock benutzt. Durch eine Anzahl von Operationen unter Anwendung eines sehr hohen, durch große hydraulische Pressen hervorgebrachten Drucks werden die Behälter bei Vermeidung jeder Überhitzung unter stetiger Veredelung des Stahls ohne jede Schweißung mit minimalen Wandstärken hergestellt.

In ähnlicher Weise wurden auch bald nachher nach einem Ehrhard'schen patentierten Preßverfahren durch die „Rheinische Metallwaren- und Maschinenfabrik" in Düsseldorf ebenfalls sehr haltbare nahtlose Stahlbehälter für verflüssigte Gase angefertigt und in den Handel gebracht.



Fig. 44 B.

Im äußeren Ansehen sind die von den verschiedenen Fabriken hergestellten Flaschen nur durch geringe Unterschiede am Fuß und an der Kappe zu erkennen. In Fig. 44 ist A eine Phönix-, B eine sogenanteRheinische Flasche der Rheinischen Maschinenfabrik. Zum Vergleich der Wandstärken, Dimensionen und Gewichte möge nachstehende Tabelle für die Phönixflaschen dienen.

Bei der Phönixflasche ist der Flaschenhals dickwandiger gestaltet und deshalb kein Verstärkungsring erforderlich. Die Schutzkappe wird direkt am Flaschenhalse befestigt. Die Kappe ist mit einem Sechskant versehen, um sie mit einem Schraubenschlüssel fest- und losdrehen zu können. Bei der rheinischen Flasche

ist die Kappe oben flach und bei der Mannesmannflasche oben abgerundet. Nach einer gesetzlichen Vorschrift muß jede Kohlensäureflasche für 1 kg flüssige Kohlensäure einen Gefäßraum von 1,34 l haben. Für die anfangs und nach dreijährigen Zeiträumen amtlich auszuführenden Wasserdruckproben sind 250 Atm. vorgeschrieben.

Fassungsraum für CO_2 in kg	8	10	15	20	20	25	27	30
Wasserinhalt in l . .	10,7	13,4	20,1	26,8	26,8	33,6	36,2	40,2
Außendurchmess. in mm	140	140	180	180	205	205	205	205
Wandstärke in mm . .	5	5	6,5	6,5	7	7	7	7
Länge in mm	920	1120	900	1320	1100	1300	1400	1550
Leergewicht mit Ventil und Kappe in kg .	18	21	32	40	40	50	54	60

V. Die Füllvorrichtungen.

Seitdem die flüssige Kohlensäure ein wichtiger Handelsartikel geworden ist, werden die Behälter mit bestimmt abgemessenen Mengen des Produkts gefüllt, dessen Mindestgewicht vom Lieferanten garantiert werden muß. Um die Kohlensäureflaschen stets mit der gewünschten und nach den gesetzlichen Bestimmungen zulässigen Menge des verflüssigten Gases füllen zu können, sind dem Zweck entsprechend eingerichtete Vorrichtungen erforderlich. Um das aufgenommene Gewicht jederzeit beobachten zu können, müssen die Flaschen beim Füllen auf Wagen stehen, deren Einrichtung beschrieben und durch Abbildungen veranschaulicht werden soll.

Die Füllvorrichtung, welche sich an das Rohr h (Fig. 42) anschließt, ist bei größeren Anlagen so eingerichtet, daß mehrere Flaschen gleichzeitig gefüllt werden können. Es muß dabei jede einzelne Flasche auf eine besondere Wage gestellt werden. Aus Fig. 45 ist eine solche Anordnung zu ersehen. Das Rohr h führt die flüssige Kohlensäure aus dem Kondensator einem sehr starkwandigen, gewöhnlich gußeisernen

Rohre k zu, welches seitlich mehrere, mit Gewinde versehene Löcher hat. In diese passen die Gewindestutzen von solchen Niederschraubventilen v, v_1 . . . , mit welchen auch die Stahlflaschen versehen sind. An die seitlichen Stutzen dieser Ventile werden dünne, mehrmals spiralförmig gebogene, kupferne Rohre angeschlossen, welche die Verbindung mit den zu füllenden Stahlflaschen herstellen. Diese Verbindungsrohre sind elastisch biegsam, so daß sie beim Wiegen wenig hinderlich sind. Die Stahlflaschen stehen auf kleinen Dezimalwagen, welche das Gewicht der aufgenommenen Kohlensäure anzeigen. Die Schale einer Wage w wird mit so vielen Gewichten belastet, als dem Eigengewicht der Flasche, zuzüglich dem Gewichte der aufzunehmenden Füllung, entspricht. Sobald der Arbeiter das Durchschlagen der Wage bemerkt, nimmt

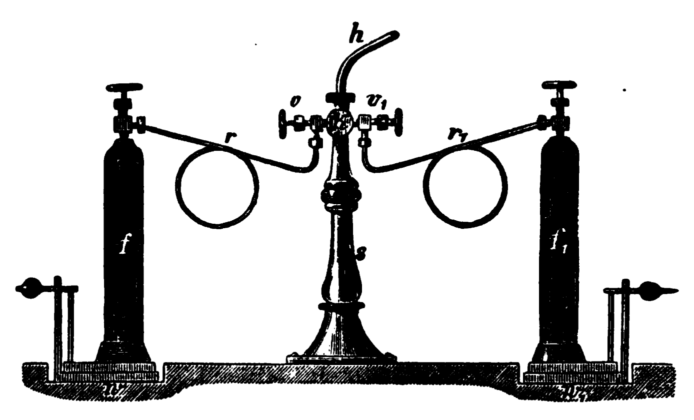


Fig. 45.

er nach dem Schließen der Ventile die gefüllte Flasche ab und ersetzt sie durch eine leere. Die Einrichtung einer Abfüllwage neuester Konstruktion ist aus Fig. 46 zu ersehen. Der untere Teil wird in eine Vertiefung des Fußbodens gebracht, so daß, wie aus Fig. 45 zu ersehen, die Plattform derselben mit der Fußbodenfläche in einer Höhe zu liegen kommt. Die Platte, auf welche die Flasche gestellt wird, ist mittels einer

Schraubenspindel verstellbar, so daß Stahlflaschen aller Größen aufgesetzt und angeschlossen werden können. Mittels Handrad A läßt sich durch Zahnräder und Schraube der Teller B, auf welchen die Flasche gestellt wird, auf- und abwärts bewegen, so daß der Zwischenraum zwischen Teller und Ventilanschluß jeder Flaschenlänge genau angepaßt werden kann. Die zu füllende Flasche wird auf B gestellt und

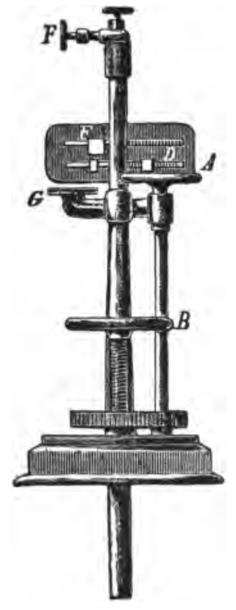


Fig. 46 a.
(Vorderansicht.)

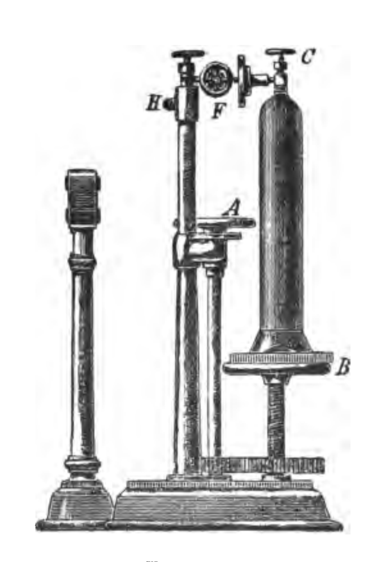


Fig. 46 b.
(Seitenansicht.)

durch den Mechanismus soweit gehoben oder gesenkt, daß der seitliche Stutzen des Flaschenventils genau vor das Mundstück der Fülleitung paßt und mittels einer durch ein Handrad schnell drehbaren Überwurfmutter damit dicht verbunden werden kann. Es wird nun das Leergewicht der Flasche auf der Skala D festgestellt und nachdem so die Wage in das Gleich-

gewicht gebracht worden ist, schiebt man das Laufgewicht E soweit vor, wie es der beabsichtigten Füllung der Flasche entspricht. Durch das Ausschlagen der Wagenzunge wird angezeigt, daß die Flasche bald voll ist. Sobald zu erkennen ist, daß das reichliche Gewicht der Füllung vorhanden ist, werden die Ventile F und C geschlossen, damit die gefüllte Flasche abgenommen und durch eine leere ersetzt werden kann. Um das Verwechseln der mitzuwiegenden Ventilschutzkappe und der Verschlußmutter für den Ventilstutzen zu verhindern, ist für diese Teile ein Teller G angeordnet, auf welchem sie während des Füllens liegen bleiben. Bei H ist der Anschluß für das kupferne trompetenförmige Verbindungsrohr mit der Fülleitung.

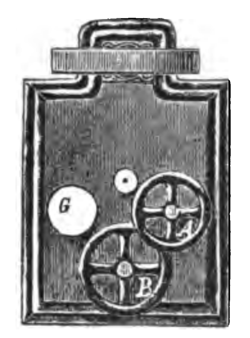


Fig. 46 c.
(Grundriß.)

VI. Der Betrieb einer Verflüssigungsanlage.

Nachdem aus einer natürlichen Quelle oder einer besonderen Fabrik die gewonnene oder künstlich erzeugte Kohlensäure der Verflüssigungsanlage zugeführt worden ist, hat diese die Aufgabe, das Gas durch Maschinenkraft so zu verdichten, daß durch Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur die Verflüssigung erfolgen kann. Das Gas wird gewöhnlich unter einer Gasometerglocke gesammelt, von wo es die Kompressoren entnehmen und weiter verarbeiten. Ein Saugrohr führt vom Gasometer durch die Chlorkalzium-, bezw. Holzkohlenzylinder nach dem Vorkompressor. Auf diesem Wege wird das Gas getrocknet und gereinigt. Der Vorkompressor verdichtet es auf etwa $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Atm. und schiebt es kontinuierlich dem mittleren Kompressor zu. Zur Abkühlung der Maschine und des erhitzten Gases wird kaltes Wasser aus einem hochgelegenen Reservoir, welches durch eine Wasserpumpe beständig mit Brunnenwasser versorgt wird, durch die hohlen Zylinderwände geleitet. Der Kolben und die Kolben-

stange werden mit chemisch reinem Glyzerin geschmiert. Die Wasserkühlung genügt, um die Kolbenliederung und die Stopfbüchsenpackung vor dem Verkohlen zu schützen. Eine besondere Kühlung des komprimierten Gases ist meistens nicht vorgesehen. Es dürfte aber immer zweckmäßig sein, auch hinter dem Vorkompressor einen Kühler nach Fig. 41 einzuschalten.

Der größere von den beiden Zwillingskompressoren saugt nun das Gas an und preßt es soweit zusammen, daß es mit einem Druck von etwa 10 Atm. durch das Druckventil getrieben wird. Da durch die Verdichtung viel Wärme frei gemacht wird, so ist sorgfältiges Kühlen aller Teile, welche vom Gase berührt werden, durchaus erforderlich, damit die Hitze nicht zu groß und das Dichtungsmaterial vor dem Verbrennen geschützt wird. Sehr leicht wird die Ledermanschette, welche den Kolben nach außen dichtet, angekohlt und dadurch unbrauchbar. Es ist daher erforderlich, außer den Zylinderwänden auch noch den Kolben selbst zu kühlen. In welcher Weise das Kühlwasser durch die Höhlungen des Kompressors und des Kolbens geführt wird, ist bereits früher beschrieben worden. Es ist noch dafür Sorge zu tragen, daß aus dem Wasser ausgeschiedener Schlamm oder Kesselstein rechtzeitig entfernt werden, damit die Kühlwirkung des Wassers nicht gehindert werden kann. Für gute Glyzerinschmierung ist bei allen Kompressoren jederzeit gewissenhaft zu sorgen. Das dem Kühler (Fig. 41) zugetriebene Gas, welches noch ziemlich heiß ist, wird durch die Wasserkühlung auf die gewöhnliche Temperatur zurückgeführt. In dem Hochdruckkompressor (Fig. 38) wird es soweit verdichtet, daß es durch Abgabe der latenten Verdampfungswärme an das Kühlwasser im Kondensator (Fig. 42) in den flüssigen Zustand übergehen kann. Der Druck am Manometer des Hochdruckkompressors entspricht der Temperatur der den Kondensator verlassenden Kohlensäure. Dieser Druck wird richtig angezeigt, sobald leere Flaschen angeschlossen sind. Je mehr die Flaschen voll werden, namentlich wenn sie bald gefüllt sind, steigt der Druck,

weil stets etwas Luft vorhanden ist, welche in verdichteter Beschaffenheit sich oben in der Flasche sammelt und dem Einströmen der flüssigen Kohlensäure durch das Ventil entgegenwirkt. So ist wohl eine Drucksteigerung bis auf 60 Atm., je nach dem Luftgehalt und der Temperatur des Kühlwassers erforderlich, damit die Flaschen genügend voll werden. Die Ueberwachung der Maschinen, Pumpen und Kompressoren besorgt ein Maschinist, der in kleinen und mittleren Anlagen auch noch den Dampfkessel versorgt. Für das Füllen der Flaschen reicht meistens auch eine Person aus, wenn das Heranschaffen der leeren und das Fortbringen der gefüllten Flaschen durch Hülfsarbeiter besorgt wird.

Die gut verschlossenen vollen Flaschen werden aufrecht in der Füllhalle oder in einem benachbarten kühlen Lagerraume neben einander gestellt und von Zeit zu Zeit beobachtet. Undichtigkeit der Ventile macht sich bald durch Zischen des entweichenden Gases bemerkbar. Ist der Schaden nicht sofort zu beseitigen, so muß die betreffende Flasche zwecks gründlicher Reparatur entleert werden. Vor der Versendung ist durch nochmaliges Wiegen auf einer genauen Wage festzustellen, ob das volle Gewicht noch vorhanden ist.

Von großer Wichtigkeit ist das Reinigen, namentlich der neuen Stahlflaschen, welche durch Staub und beim Bohren verwendetes Schmieröl stets verunreinigt sind. Nachdem das Ventil abgeschroben ist, wird die Flasche innen zuerst mit scharfer Aetznatronlauge (aus kaustischer Soda bereitet) ausgeschwenkt. Alsdann werden mehrere Flaschen in einem vom Verfasser konstruierten Apparate ausgedämpft und ausgespült. In die auf einem Gerüste verkehrt, d. h. mit der Mündung nach unten aufgestellten Flaschen ragen von unten nach oben bis zwei Drittel der Höhe reichende Rohre in das Innere hinein. Diese Rohre zweigen sich von einer Leitung ab, welche einerseits mit dem Dampfkessel, andererseits mit dem Hochdruckwasserreservoir verbunden werden kann. Zuerst läßt man 10—15 Minuten lang Wasserdampf in die Flaschen einströmen. Dadurch

wird die Wirkung der die Wände benetzenden Lauge vollendet und alles Flüssige und Flüchtige gelöst und mit dem abfließenden Kondenswasser fortgeschwemmt. Nachdem der Dampf abgestellt ist, jagt man eine reichliche Menge Spülwasser mit großer Vehemenz durch die ausgedämpften Flaschen, welche man nun abnimmt und mit der Mündung nach unten längere Zeit stehen läßt, damit das Wasser gründlich abtropft.

Auch die gebrauchten Flaschen müssen von Zeit zu Zeit in gleicher Weise gereinigt werden.

Ob Glyzerin oder Wasser in den mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Flaschen vorhanden ist, läßt sich am besten in folgender Weise erkennen. An den mit dem Ventil nach unten gerichteten Flaschen wird ersteres vorsichtig nur sehr wenig aufgedreht. Wenn Wasser etc. vorhanden ist, so fließt dieses im ruhigen Strahl aus. Sobald flüssige Kohlensäure kommt, zeigt sich das bekannte Zischen.

Es wurde früher (S. 89—94) ausführlich beschrieben, in welcher Weise der Kohlensäuregehalt in Gasgemischen bestimmt wird. Auch die der Verflüssigungsanlage zugeführte Kohlensäure muß zuweilen untersucht werden, um festzustellen, ob und in welchem Grade derselben noch Luft beigemischt ist. Es eignen sich zu diesem Zweck die in den Figuren 16—18 abgebildeten Apparate. In einem bestimmten, in den Büvetten eingeschlossenen Volum des Gases wird durch Natronlösung die Kohlensäure zur Absorption gebracht. Die Menge der übrig bleibenden Gase wird an der hundertteiligen Skala abgelesen und nach Volumprozenten oder Bruchteilen davon festgestellt.

Irgend welche riechende Substanzen, welche das Gas enthalten kann oder welche auch von Verunreinigungen in den Flaschen herrühren, können leicht auf folgende Weise erkannt werden. Eine mit verflüssigter Kohlensäure gefüllte Flasche wird horizontal über einen Stuhl gelegt. Nachdem ein ganz sauberer Spitzbeutel aus Leinen oder Flanell mit dem freien Rande fest um den Ausgangsstutzen des Ventils mit der einen Hand zusammengezogen ist, öffnet man mit

der anderen Hand vorsichtig das Ventil so weit, daß flüssige Kohlensäure in den taschenartigen Raum des Beutels ausfließen kann. Es füllt sich dann der Beutel in bekannter Weise sehr schnell mit fester Kohlensäure von blendend weißer schneeartiger Beschaffenheit. Wenn man diese feste Kohlensäure der Nase nahe bringt, so ist jeder fremde Geruch leicht zu erkennen. Die feste Kohlensäure hat die Eigenschaft, solche riechende Stoffe aufzunehmen und festzuhalten. Durch diese Probe kann man am besten erkennen, ob die Flaschen im Innern genügend rein sind. So lange die feste Kohlensäure sich geruchlos erweist, ist die Reinigung der Stahlflaschen noch nicht erforderlich.

B. Die Hülfsvorrichtungen.

Zu den Hülfsvorrichtungen, welche die Behandlung und der Transport der flüssigen Kohlensäure erfordern, gehören als wichtigste die Ventile, die Umfüll- und die Transportvorrichtungen.

I. Die Kohlensäureventile.

In den Kohlensäureanlagen kommen alle möglichen Ventile und Hähne zur Verwendung. Durch charakteristische, dem hohen Druck entsprechende Beschaffenheit zeichnen sich die Ventile der Kohlensäureflaschen und die Druckreduzierventile für die flüssige Kohlensäure aus.

Die Flaschenventile und Kontrollvorrichtungen.

Das Flaschenventil ist ein Niederschraubventil. Die Ventilspindel wird durch Drehen mittels eines Handrädchens im Schraubengewinde auf- und abwärts bewegt. Der Ventilkörper kann auf diese Weise gegen den Ventilsitz, in dessen Mitte der Verbindungskanal mit der Flasche sich befindet, gepreßt und dadurch die Flasche geschlossen werden. Die Ventilspindel wird nach außen hin durch eine Stopfbüchse gedichtet. Durch einen seitlichen Stutzen, an den mittels Ueberwurfmutter eine Rohrleitung anzuschließen ist, kann die Kohlensäure beim Füllen eintreten, oder beim

Entleeren wieder abgeführt werden. Ein solches Ventil mit konisch gestaltetem Ventilkörper kam schon bei dem Natterer'schen Rezipienten zur Verwendung. Die eisernen Flaschen in der ersten Zeit der Kohlensäure-Industrie waren noch mit Ventilen dieser Art versehen. Eine Verbesserung zeigt schon das in Fig. 47 im Schnitt dargestellte Ventil, welches auch noch der ersten Zeit angehört. Der Ventilkörper am unteren Ende der Spindel t ist hier aus Hartgummi hergestellt. Derselbe wird gegen eine ebene glatte Fläche, welche den Ventilsitz bildet, gepreßt. Um zu verhindern, daß der Hartgummistopfen an der Dichtungsfläche zerrieben wurde, richtete man es so ein, daß nur der obere Teil der Spindel mit der Schraube um einen geeigneten Zapfen drehbar war, der untere aber mit dem Stopfen durch eine Führung an der drehenden Bewegung verhindert wurde. So konnte der Hartgummistopfen, welcher nur die Auf- und Abwärtsbewegung ausführte, ohne Drehung gegen den Ventilsitz gepreßt werden.

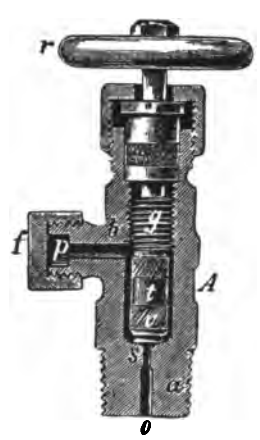


Fig. 47.

In den Kanal o pflegte man anfangs ein feines Drahtsieb einzusetzen, um feste mit der Kohlensäure aus der Flasche herausgeschleuderte Teile zurückzuhalten. Man ließ dieses Schutzsieb aber bald wieder fort. Der seitliche Stutzen p wurde auf dem Transport oder in der Zeit, in welcher keine Kohlensäure aus der Flasche entnommen wurde, durch eine Mutter f mit Dichtungsscheibe aus Leder, Fibrinfaser oder Hartgummi dicht verschlossen gehalten.

Dieses Ventil zeigte noch den großen Übelstand, daß die Stopfbüchse, infolge der unendlich vielen Erschütterungen und Stöße auf dem Transport, sehr oft undicht wurde, und daß auch die Spindel in dem

Schraubengewinde infolge des enorm hohen Drucks bei den Erschütterungen sich etwas zurückdrehte. Wenn die Stopfbüchse und die Verschlußmutter dicht blieben, so kam die Flasche trotzdem ganz gefüllt an. Aber in vielen Fällen entwich das Gas durch die undicht gewordene Stopfbüchse. Dieses brachte den Verfasser auf die Idee, die Stopfbüchse durch eine Membrame zu ersetzen und (1887) das durch Fig. 48 veranschaulichte älteste Membraneventil zu konstruieren. Mittels des mit konischem Gewinde versehenen Stutzens a wurde das Ventil dicht in die Mündung des oberen Flaschenbodens eingeschroben. Die Kanäle o p dienten als Weg für die Kohlensäure. Der Ventilsitz ss war ringförmig gestaltet und hatte oben eine glatte Dichtungsfläche. Zum Abschließen des Kanals o diente die Membrane m, eine elastische Scheibe aus Hartgummi oder Metall, deren Rand dicht zwischen dem unteren Körper und dem Metallring d eingeklemmt war. Durch die mittels Handrädchen r drehbare Schraube t konnte der Ventilkörper v gegen die Membrane gedrückt und diese auf den Ventilsitz gepreßt werden, um das Ventil zu schließen. Beim Zurückdrehen der Schraube hob sich die Membrane durch ihre Elastizität und durch den Druck der Kohlensäure wieder vom Sitz und öffnete so wieder das Ventil.

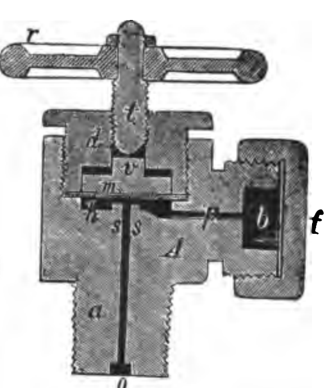


Fig. 48.

Es war schwierig für die Membrane das geeignete Material zu finden. Zuerst wurden Hartgummischeiben verwendet. Doch wurden dieselben infolge der starken Abkühlung durch die expandierende Kohlensäure so hart und spröde, daß sie sich nicht durchbiegen ließen und wie Glas zersprangen. Bleiplatten, welche gut dichteten, waren zu weich, und preßte sich der Ventil-

sitz schnell in die Bleimasse hinein. Kupferplatten hielten eine zeitlang aus; doch wurde auch dieses Metall stahlhart und es bildeten sich schließlich Risse an den Durchbiegestellen. Für patentfähig wurde das Membraneventil nicht erachtet, wohl aber das Gummipufferventil, dessen Konstruktion aus der des ersteren sich entwickelte. Die Metallwarenfabrik in Köln a/Rh., welche eine große Anzahl der Membraneventile des Verfassers angefertigt hatte, ersetzte die Membrane durch einen elastischen Gummiring, welcher mittels eines durch eine Mutter angetriebenen Metallringes fest um die nicht drehbare Spindel dichtschließend zusammengepreßt wurde. Fig. 49 veranschaulicht die Einrichtung eines solchen Ventils. Die Spindel z trägt unten den Hartgummistopfen v, der gegen den Ventilsitz ss gepreßt werden muß, wenn das Ventil geschlossen werden soll. Die Spindel z in Verbindung mit dem eingeklemmten Gummiring m bilden hier die Membrane. Damit z in solcher Stellung festgehalten wird, daß zwischen v und ss ein etwa 1 mm weiter Zwischenraum bleibt, ist um die Spindel herum eine ringförmige Nute eingedreht, in welche sich das zusammengepreßte Gummi hineinlegt; dadurch wird verhindert, daß sich die Spindel im Gummiringe verschieben kann. Die Elastizität des letzteren abgestattet es, daß die mittels Handrädchen r abwärts gedrehte Schraube t die Ventilspindel etwas nach unten drückt und den Hartgummistopfen v fest gegen den Ventilsitz s preßt. Wenn die Schraube zurückgedreht wird, so geht auch z mit v infolge der Elastizität des Ringes m und des Gasdrucks wieder in die ursprüngliche Stellung zurück, wodurch das Ventil wieder geöffnet wird.

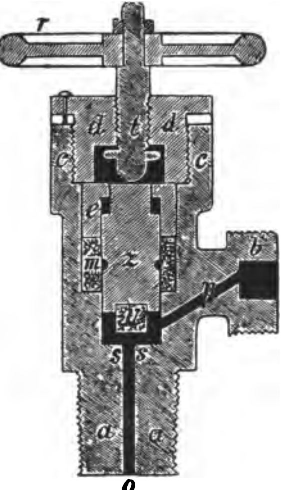


Fig. 49.

Dieses Ventil, welches sich am besten bewährte, hat im Laufe der Zeit noch einige Veränderungen und Verbesserungen erhalten. Die Einschnürung der Spindel, welche sich als überflüssig erwies, wurde allgemein fortgelassen. Sehr viel zur Verwendung gekommen ist das durch Fig. 50 im Schnitt veranschaulichte, sogenannte „Viktoriaventil“. Dasselbe hat, um das Schließen und Öffnen des Ventils zu bewirken, an einem ringförmigen Vorsprung des Handrades r ein Schraubengewinde, welches in ein anderes am oberen Rande des Ventilkörpers hineingreift. Durch Drehen des Handrädchens wird die durch einen Zapfen mit diesem verbundene Ventilspindel z auf- bezw. abwärts bewegt und dadurch das Öffnen und Schließen des Ventils selbst bewirkt. Leider zeigte sich, da das Handrädchen meistens aus Gußeisen hergestellt wurde, der Übelstand, daß das feucht gewordene Gewinde an dem Eisenteil stark einrostete und das Handrad sich dann schwer drehen ließ. Die Spindel kann infolge der größeren Reibung im Gummiringe sich nicht drehen. Der Ventilsitz ist zweckmäßig ringförmig gestaltet und hat eine schmalere Berührungsfläche mit dem Hartgummistopfen, der sich in einer Metallhülse befindet. Es wird hierdurch das Zerdrücken des Stopfens verhindert.

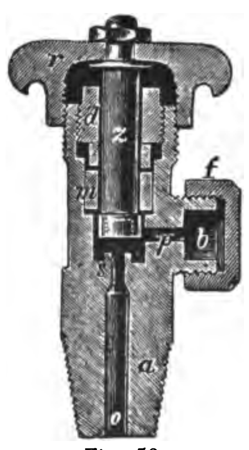


Fig. 50.

Fig. 51 zeigt die Einrichtung eines sehr brauchbaren Ventils, bei dem die Schraube t mit der Spindel z durch eine Mitnehmervorrichtung verbunden ist. Dadurch wird es ermöglicht, durch das Drehen der Schraube mittels Handrädchen r die mit einer Führung, zum Verhindern der Drehung versehene Spindel z auf- und abwärts zu bewegen, um das Ventil zu öffnen oder zu schließen. Der Hartgummistopfen hat nach oben hin einen Zapfen, welcher in eine starke Metallhülse

eingesteckt ist. Der Gummiring m wird von zwei dünneren Metallringen oben und unten eingeschlossen. Zum Festpressen dient der Ring d, welcher im Innern das Muttergewinde für die Schraube t hat und durch eine Stiftschraube, so an den Ventilkörper befestigt werden kann, daß das Zurückdrehen von d und dadurch das Undichtwerden der Spindel im Gummiringe unmöglich ist.

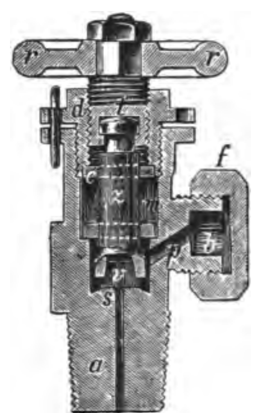


Fig. 51.

Vorzüge hat auch das durch Fig. 52 abgebildet Ventil, bei welchem die durch Führerleisten an der Drehbewegung verhinderte Spindel z durch Schraubengewinde so mit dem drehbaren, aber sonst in seiner Lage festgehaltenen, inwendig hohlen Teile t verbunden ist, daß durch die Drehungen von t mittels Handrad r die Spindel auf- bezw. abwärts bewegt und das Ventil geöffnet oder geschlossen wird. Der auch zwischen Metallringen sitzende Gummiring wird durch einen Schraubenring d festgepreßt, der durch eine Kontermutter p in seiner Lage so festgehalten wird, daß er durch Erschütterungen auf dem Transport sich nicht zurückdrehen kann. Der Hartgummistopfen v ist seitlich von einer starken Metallhülse eingeschlossen, damit er nicht zerdrückt werden kann. Der Ventilsitz bildet einen ringförmigen Vorsprung mit möglichst kleiner Berührungsfläche.

Das ähnlich eingerichtete, sogenannte „Sekuritasventil“ hat ebenfalls eine Vorrichtung zum Festhalten des Ringes d, welche sich aber nicht so gut bewährte, als die Kontermutter. Eine Verbesserung dagegen ist die Anordnung von Differentialgewinden an den Teilen t und z, wodurch das Auf- und Abwärtsbewegen der Ventilspindel zwar langsamer vor sich geht, das Andrücken von v gegen den Ventilsitz aber besonders kräftig erfolgt. Das Ventil ist daher ohne besondere Kraftanstrengung leicht zu öffnen und fest zu schließen.

Durch gutes porenfreies Material (Deltametall oder Stahl) und recht saubere Arbeit zeichnet sich das bekannte und viel verwendete „Arborventil“ aus, von dem Fig. 53 im Schnitt die Konstruktion veranschaulicht. Dieses entspricht seiner Konstruktion nach dem Ventil der Fig. 51. Das Ventil ist möglichst klein und leicht und erfordert nur kleine Schutzkappen, welche geringes Gewicht haben. Um an Raum und Gewicht zu sparen, ist auch das Handrädchen fortgelassen. Jede Schutzkappe ist oben mit einem Vierkantschlüssel versehen, der auf die Ventilspindeln paßt. Daher kann mittels der Schutzkappe das Ventil geöffnet und geschlossen werden. Später hat man die Arborventile zum Teil wieder mit Handrädchen versehen, da solche vielen Kunden erwünschter sind.

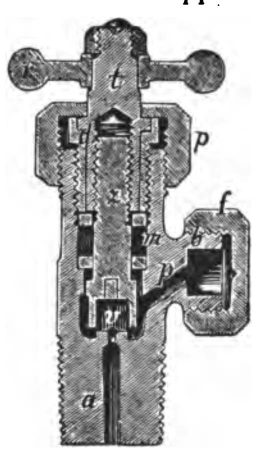


Fig. 52.

Obwohl die Stahlflaschen, welche bei den amtlichen Proben einen Wasserdruck von 250 Atm. aushalten müssen, für weit höhere Spannungen genügend widerstandsfähig sind und im allgemeinen auch den Druck ertragen, welcher beim Überschreiten der kritischen Temperatur entsteht, so sind doch unter der großen Zahl vereinzelt auch solche fehlerhafte Flaschen vorhanden, welche der kritische Druck der flüssigen Kohlensäure zum Platzen bringt. Die Explosionsgefahr ist um so größer, je mehr die Flaschen, entgegen der polizeilichen Vorschrift, mit flüssiger Kohlensäure überladen sind.

Um diese, wenn auch selten vorkommenden, Explosionen zu verhindern, hat man die Flaschenventile mit Sicherheitsvorrichtung versehen, welche bei einem bestimmten Maximaldrucke sich öffnet und die Kohlensäure aus der Flasche entweichen läßt.

Da ein Federventil für so hohe Spannungen sich nicht eignet, so benutzte man die bekannte Sicher-

heitsvorrichtung, welche auch bei den Hochdruckkompressoren zur Anwendung kommt. Der wesentlichste Teil derselben ist eine dünne Platte aus Metall oder anderem Material, deren Stärke so bemessen ist, daß sie zerspringt, sobald der Druck die zulässige Höhe überschreitet. Diese Platte verschließt ganz dicht einen Kanal, durch welchen nach dem Platzen die Kohlensäure frei ausströmt.

Eine derartige Sicherheitsvorrichtung wurde u. a. durch die Firma Kunheim & Co., Berlin, (D. R.-P. 129.118) an dem Flaschenventile in der Weise angebracht, wie es durch Fig. 54 veranschaulicht wird. Durch den Gewindestutzen eines Flaschenventils b ist ein Kanal e gebohrt, in dessen Mündung eine dünnwandige Metallhülse e dichtschließend (am besten durch Verlöten) eingesetzt ist. Diese aus sprödem Material hergestellte Hülse wird bei dem Maximaldruck in der Flasche zersprengt, so daß das Gas durch den Kanal c entweichen kann.

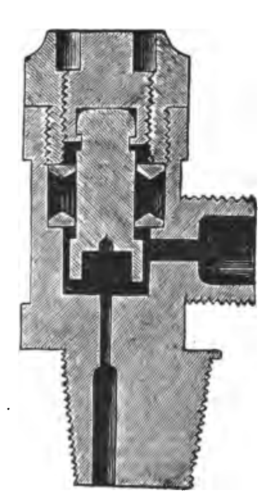


Fig. 53.

Seit kurzer Zeit wird durch The Scotch & Irish Oxygen Co. Ld. in Glasgow (Schottland) ein „Sioco" genanntes Flaschenventil in den Handel gebracht, das mit einer Sicherheitsscheibe in der hohlen Spindel versehen ist, um Explosionen zu verhindern. Dieses durch Carty erfundene und in den Staaten Deutschland, Frankreich, Belgien, England und den Vereinigten Staaten patentierte Ventil, dessen Einrichtung im allgemeinen der des in Fig. 51 abgebildeten Flaschenventils entspricht, ist mit folgender Sicherheitsvorrichtung versehen. (s. Fig. 55.) Die Ventilspindel C hat einen axillaren Kanal, der in der durch Handrädchen drehbaren Schraube seine Fortsetzung findet. Am unteren Ende von C ist der Kanal soweit ausgebohrt, daß der

aus Ebonit hergestellte Stopfen A darin Platz findet, auch dieser ist in der Mitte durchbohrt, so daß durch Gewindestutzen, Verschlußstopfen, Spindel und Schraube ein zusammenhängender Kanal führt, der nur durch eine dünne Metallscheibe D unterbrochen wird. Der Rand dieser Scheibe wird zwischen einem Vorsprung der Spindelhöhle und dem ringförmigen Ebonitstopfen, der mittels Gewinde fest eingedreht werden kann, dichtschließend eingeklemmt, so daß der Spindelkanal so lange dicht verschlossen bleibt, bis durch sehr hohen Druck die Platte gesprengt wird. Die Explosion der Stahlflasche wird dadurch verhütet, daß die Sicherheitsplatte platzt, bevor der Druck der eingeschlossenen Kohlensäure die höchst zulässige Grenze überschreitet.

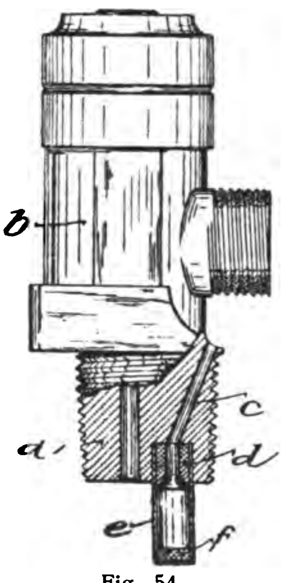


Fig. 54.

II. Die Druckreduzierventile.

Um die flüssige Kohlensäure zum Ausschenken von Bier, zum Imprägnieren von moussierenden Getränken und zu anderen Zwecken verwenden zu können, mußte man in allen Fällen die Flüssigkeit zu Gas von erheblich niedrigerer Spannung expandieren lassen. In den ersten Jahren der Kohlensäureindustrie benutzte man zu diesem Zweck mit Sicherheitsventilen versehene Expansionskessel (Windkessel), in welche man so lange Kohlensäure aus Kohlensäureflaschen einströmen ließ, bis das Manometer die gewünschte Spannung anzeigte. Diese gasförmige Kohlensäure wurde dann zu den verschiedenen Zwecken verwendet. Es lag sehr nahe, an Stelle des Expansionskessels ein automatisch arbeitendes Druckreduzierventil zu verwenden. Raydt hatte

sich die Anwendung eines solchen bei seinen bekannten Apparaten gleich anfangs schützen lassen; doch gelang es ihm selbst nicht, ein für flüssige Kohlensäure brauchbares Reduzierventil zu konstruieren.

Nachdem Verfasser im Jahre 1889 das erste Ventil dieser Art, um flüssige Kohlensäure automatisch in gasförmige von beliebiger Spannung überzuführen, konstruiert und zur Anwendung gebracht hatte, wurden bald sehr vervollkommnete und brauchbare Druckreduzierventile durch die Firmen Franz Heuser & Co., Heinrich Dräger u. a. in den Handel gebracht. Bei diesen Apparaten wird durch eine Membrane, welche durch den Druck des expandierten, niedriger gespannten Gases beeinflußt wird, ein Hartgummistopfen gegen die Ausströmungsöffnung des hoch gespannten Gases gepreßt und dadurch die Ausströmung selbst reguliert. Fig. 56 zeigt die innere Einrichtung eines solchen Ventils und Fig. 57 veranschaulicht es, wie ein solches an den seitlichen Stutzen eines Flaschenventils mittels der Mutter A angeschlossen wird. Der Ventilsitz ist konisch gestaltet, so daß die ringförmige Dichtungsfläche, welche den nur 1 mm weiten Ausströmungskanal umschließt, nur sehr schmal ist. Der aus Hartgummi angefertigte Ventilkörper B wird durch die Membrane D mittels des Hebels W gegen den Ventilsitz gepreßt. Der Hebel W, welcher um einen Stützpunkt beweglich ist, wird durch die beiden Spiralfedern C und E so in der Balance gehalten, daß bei einem bestimmten Druck auf die Membrane D das Ventil geschlossen wird. Indem man die Feder E mittels der Schraube H fester oder loser spannt, kann man dem Druck des Gases auf die Membrane mehr oder weniger entgegenwirken und es so einrichten, daß bei beliebigen Spannungen des ab strömenden Gases

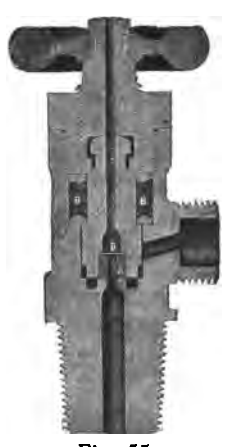


Fig. 55.

das Ventil sich schließt und kein Gas aus der Stahlflasche mehr entweichen läßt. Da durch das Schließen der Gasdruck auf die Membrane wieder vermindert wird, so treibt die Kraft der Feder E die Membrane wieder zurück, öffnet so das Ventil und verursacht wieder neue Ausströmung des Gases. Man kann also mittels der Schraube H das Ventil so einstellen, daß die ausströmende Kohlensäure einen bestimmten Maximaldruck nicht überschreiten kann.

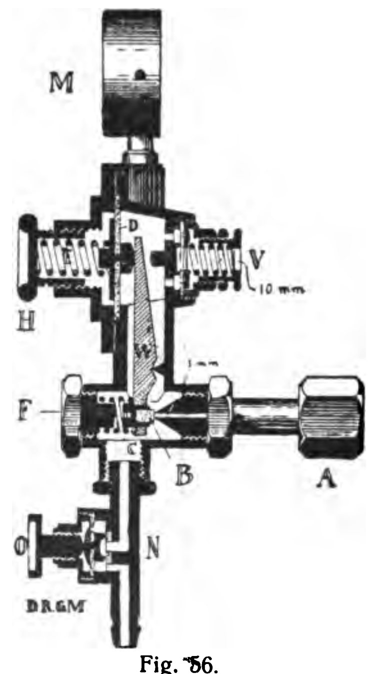


Fig. 56.

Das Manometer M zeigt den im Innern des Ventils herrschenden Gasdruck an. Das Federsicherheitsventil V ist so eingestellt, daß die Kohlensäure nach außen entweicht, wenn der Druck des Gases zu hoch gestiegen ist. Das abblasende Gas gibt dem Arbeiter durch eine Pfeife das Signal, welches ihn die Sachlage erkennen läßt. An den unteren Stutzen N wird ein Druckschlauch angeschlossen, durch den die Kohlensäure dahin geführt wird, wo sie verbraucht werden soll. Wenn der Hahn O geschlossen wird, so hört die Ausströmung auf und das Druckreduzierventil schließt sich.

III. Duplometer, Finimeter und Kontrollwage.

Da die Menge der in einer Stahlflasche enthaltenen flüssigen Kohlensäure äußerlich nicht zu erkennen ist, der Schenkwirt oder sonstige Verbraucher, welcher sich wegen der Flaschenmiete keinen größeren

Vorrat halten kann, aber wissen muß, wann er eine frische Flasche zu beschaffen hat, so hat man verschiedene Vorrichtungen konstruiert, welche ihm rechtzeitig Nachricht geben.

Wenn eine Flasche von flüssiger Kohlensäure entleert wird, so füllt sich der Raum über der Flüssigkeit mit gasförmiger Kohlensäure. So lange noch von der flüssigen etwas in der Flasche vorhanden ist, bleibt der Druck konstant auf etwa 50 Atm. stehen. Wenn der flüssige Inhalt verbraucht ist und nur noch ungefähr 1$^1/_3$ kg des gasförmigen Körpers vorhanden ist, so fängt der Druck in der Flasche an zu sinken. Da der Rest nur noch für reichlich 4 hl Bier ausreicht, so ist es Zeit, eine frische Flasche mit Kohlensäure kommen zu lassen.

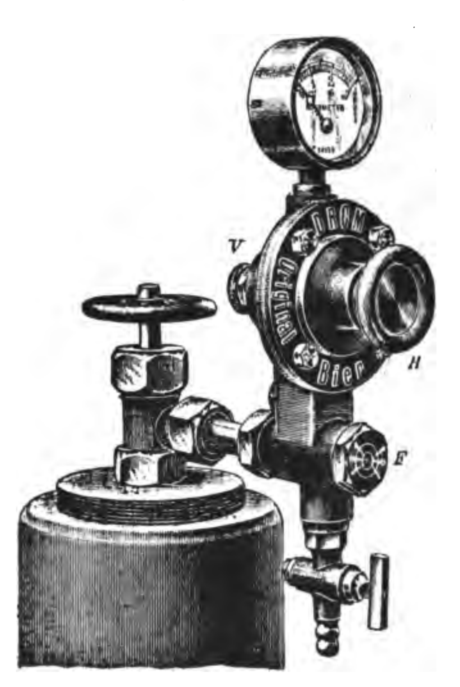


Fig. 57.

Um den Druck in der Flasche jederzeit zu erkennen, bringt man zwischen Kohlensäureflasche und Druckreduzierventil ein kleines Manometer, das „Finimeter“, an, dessen Zeiger, so lange noch flüssige Kohlensäure vorhanden ist, auf einem roten Striche stehen bleibt. Sobald der Zeiger von dem Striche heruntergeht, ist es Zeit, eine volle Flasche herbeizuschaffen. Das Finimeter ist nebenbei noch ein empfindlicher Apparat, der Undichtigkeiten in der

Leitung und im Faß sicher erkennen läßt. Wenn solche vorhanden sind, so geht bei geschlossenem Flaschenventil der Zeiger des Finimeters schnell zurück.



Fig. 58.

Die Firma Franz Heuser & Co. in Hannover bringt unter dem Namen „Duplometer" ein durch D. R.-G.-M. 130.449 und 176.816 geschütztes Druckreduzierventil in den Handel, welches sowohl den Druck in der Flasche als auch den reduzierten Druck im Fasse jederzeit anzeigt und d. s Finimeter überflüssig macht. Das Manometer dieses Apparats (s. Fig. 58) hat zwei Membranen und zwei Zeiger mit Skalen, von denen die einen durch den Kohlensäuredruck der Stahlflasche, die anderen durch den Druck der expandierten Kohlensäure beeinflußt werden. Wenn eine Flasche, an welche das Duplometer angeschlossen ist, geöffnet wird, so zeigt die Hochdruckfeder den in der Flasche herrschenden Druck von etwa 50 Atm. an. Auf der Hochdruckskala ist der Druck von 50 Atm. durch einen blauen Strich markiert. Bei 40 Atm. ist außerdem noch ein roter Pfeil gezeichnet. Wenn der Zeiger unter 50 heruntersinkt und sich der Zahl 40 nähert, so ist es hohe Zeit, für eine neue Flasche zu sorgen. Durch ein dünnes Röhrchen, welches sich von dem Einführungsstutzen abzweigt, wird das hochgespannte Gas der Flasche unter die Hochdruckmembrane geführt. Der andere Zeiger des Manometers zeigt auf der unteren Skala den im Reduzierventil, bezw. im Bierfaß, vorhandenen Druck des expandierten Gases an.

Undichtigkeiten in der Leitung oder im Faß läßt auch das Duplometer zuverlässig erkennen. Wenn man eine Kohlensäureflasche entleert, so wird durch den Übergang in den gasförmigen Zustand so viel Wärme gebunden und der Masse selbst entzogen, daß schließlich

feste Kohlensäure entsteht, welche als feiner Staub dem ausströmenden Gase beigemischt ist. Indem sich etwas davon in dem Druckreduzierventile festsetzt, kann eine Verstopfung desselben eintreten. Um solches zu verhindern, ist bei dem Duplometer ein Wärmeapparat (Fig. 59) angeordnet. Derselbe hat den Zweck, der infolge der Expansion stark abgekühlten Kohlensäure, bevor diese in das Druckreduzierventil eintritt, soviel Wärme zuzuführen, daß die ausgeschiedene feste Kohlensäure wieder in Gasform übergeführt wird.

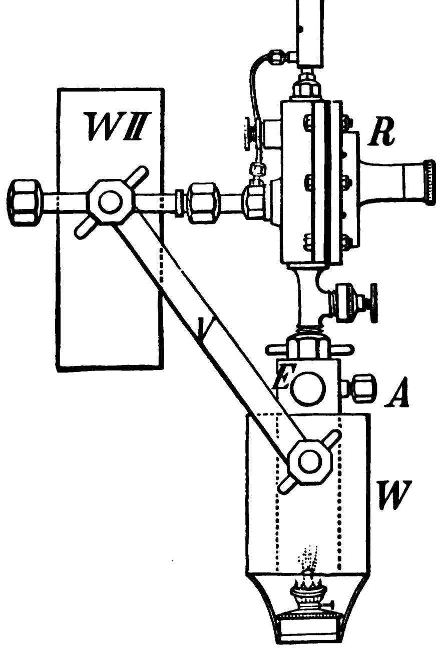


Fig. 59.

Wenn eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche während des Entleerens auf eine Wage gestellt wird, so ist jederzeit der noch vorhandene Inhalt durch sein Gewicht genau zu erkennen. Man hat nun für diesen Zweck Kontrollwagen konstruiert, auf denen die zu entleerende Flasche beständig ruht. Das Verbindungsrohr des Druckreduzierventils mit dem Faß, bezw. Mischgefäß eines Mineralwasser-Apparats ist ein biegsamer Gummischlauch. Der Zeiger der billigen Wage zeigt beständig das Bruttogewicht der Flasche an. Durch Abziehen des an der Flasche verzeichneten Taragewichts ist jederzeit der Kohlensäurevorrat festzustellen.

Kapitel VI.

Der Transport der flüssigen Kohlensäure in Spezialwagen und die Umfülleinrichtungen.

Der Transport der flüssigen Kohlensäure auf den Eisenbahnen wird durch das Gewicht der Stahlzylinder, welches den des Inhaltes um mehr als das Doppelte übersteigt, sehr verteuert. Um auf weitere Entfernungen zu erheblich billigeren Frachtsätzen ihr Fabrikat versenden zu können, sind einige größere Werke Deutschlands dazu übergegangen, Spezialwagen (Tankwagen) zu verwenden, welche dem Zweck entsprechend, besondere Einrichtungen haben müssen. Die Frachtersparungen werden wieder etwas vermindert durch die Unkosten, welche das Umfüllen der flüssigen Kohlensäure in die Stahlflaschen verursacht. Doch bleibt bei dem Transport auf weitere Entfernungen und nach Gegenden, in denen die Preise für die Ware entsprechend höher sind, außer dem indirekten Vorteil des größeren Absatzes, immer noch ein beachtenswerter Nutzen.

Betreffs der Einrichtung der Spezialwagen sind verschiedene Systeme zu unterscheiden, welche nachstehend beschrieben werden sollen.

1. Der Tankwagen von Steiner & Engelke (D. R. G.-M. 66.447.)

Dieses System ist das älteste. In einem geschlossenen Eisenbahnwagen ist eine größere Anzahl langer Stahlzylinder in mehreren Reihen über einander

angeordnet, wie Fig. 60 es andeutet. Die einzelnen Zylinder sind in der Weise durch Rohre mit einander und mit einem gemeinschaftlichen Abflußrohr verbunden, daß durch letzteres sämtliche Behälter mit flüssiger Kohlensäure zu füllen und von derselben wieder zu entleeren sind. Das Füllen wird in der Weise ausgeführt, daß der auf einem Geleise stehende Wagen mit einer Kohlensäureverflüssigungs-Maschine durch eine Rohrleitung verbunden wird. Um das Gewicht der hineingepreßten flüssigen Kohlensäure jederzeit feststellen zu können, ist es zweckmäßig, den Wagen während des Füllens auf eine Waggonwage zu stellen und das Verbindungsrohr so einzurichten, daß es leicht biegsam ist und das Wiegen

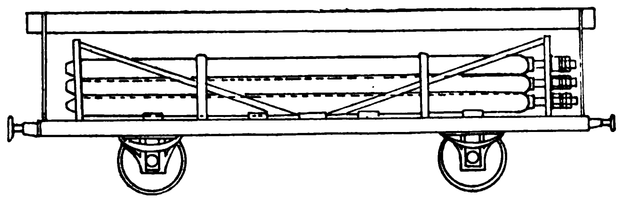


Fig. 60.

nicht hindert. Durch ein gut schließendes Ventil und außerdem durch eine Überwurfmutter wird der gefüllte Wagen dicht verschlossen.

2. Der Kohlensäure-Transportwagen von Ign. Qurin (D.-R.-P. 106.674.)

Da zur Vermeidung des Gefrierens die Kohlensäure in den Zylindern während des Entleerens erwärmt werden muß, um ihr die Verdampfungswärme zuzuführen, hat der Erfinder den Transportwagen so eingerichtet, daß die Erwärmung durch eingeschobene Heizkörper leicht bewirkt werden kann.

Die Einrichtung dieses Tankwagens ist aus den Figuren 61—64 zu ersehen. Im Innern eines geschlossenen Eisenbahnwagens sind in mehreren Lagen übereinander die zylindrischen Stahlbehälter A in der Weise ver-

einigt, daß ihre Hals- und Kopfenden tiefer liegen als die Bodenenden a, so daß die ganze Batterie vom

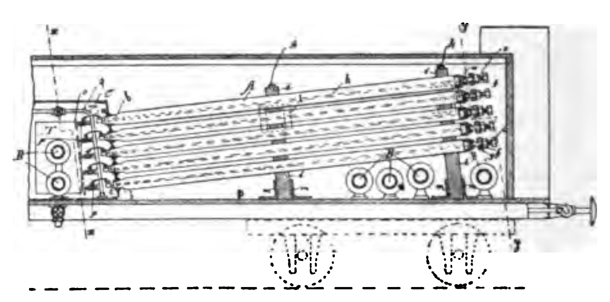


Fig. 61.

hinteren zum vorderen Ende des Wagens nach unten geneigt liegt und zwar in der Längsrichtung des Wagens. In dem unter dem höher liegenden Hinterende der Batterie gebildeten freien Raume werden Heizvorrichtungen, wie durch Dampf zu erwärmende Rippenheizkörper B, untergebracht. Am Kopfende der Batterie ist eine besondere, durch eine Tür T erreichbare Kammer C angeordnet, in welche die Kopfenden b der Zylinder und die Abfüllarmaturen derselben hineinragen. Auch hier werden Heizvorrichtungen, z. B. Rippenheizkörper B, angebracht.

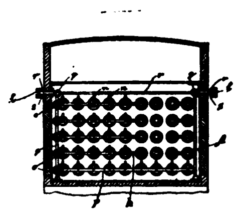


Fig. 62.

Auf diese Weise ist dafür gesorgt, daß zur Vermeidung des Einfrierens die Kohlensäure in den Zylindern und beim Durchströmen durch die Verbindungsrohre und Ventile erwärmt werden kann.

Bemerkenswert sind die Vorrichtungen, durch welche die Batterie in ihrer Schräglage gegen die Einwirkung der Stöße gesichert wird. Die vorn eingezogenen Kopfenden b mit den Verschlußpfropfen c

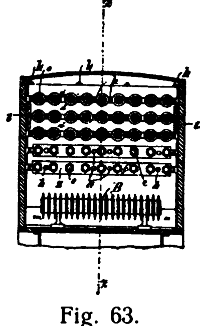


Fig. 63.

sind in entsprechend geformte Lager einer Stirnwand der Kammer C von außen hineingeschoben und werden durch Zugstangen h, welche an einem Ende in der Wandung der Kammer C und am anderen Ende in übereinander liegenden Traversen g befestigt sind, fest gegen die Lager gepreßt. Gegen die Böden der einzelnen Zylinder drücken in den Traversen g sitzende, durch Gegenmuttern f gesicherte Preßschrauben e. Durch Anziehen derselben, sowie der Muttern an den Stangen h, werden die Behälter in ihre Fassungen in der Stirnwand der Kammer C gepreßt. Hölzerne Lagerstücke i dienen dazu, die Behälter in den erforderlichen Abständen zu halten und ihnen elastische Stützen zu geben.

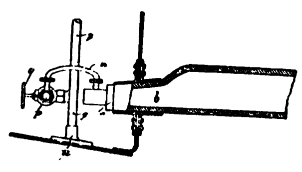


Fig. 64.

Die Abfüllvorrichtungen sind die Mundstücke e an jedem Zylinder und die sich daran anschließenden gebogenen Rohre n, welche in die horizontalen Rohre p einmünden, von denen für jede Flaschenreihe eins vorgesehen ist. Am Ende dieser Rohre p sind Ventile o angebracht, welche an ein vertikales Rohr q angeschlossen sind. Letzteres läuft in zwei, seitlich nach außen durch die Wagenwände geführte Zweigrohre aus, deren Endbuchsen s durch Kappen t dicht verschlossen werden können. An je eins dieser Zweigrohre wird das Verbindungsrohr mit der Verflüssigungsmaschine bezw. mit der Abfüllvorrichtung angeschlossen.

Die geneigt liegenden Behälter sind leicht durch Dampf, Laugen etc. zu reinigen, weil sie ganz leer laufen können, namentlich wenn das Halsstück b so gestaltet ist, wie es Figur 64 andeutet.

3. *Der Raydt'sche Transportwagen.*

Bei diesem sind die zylindrischen Kohlensäurebehälter in dem geschlossenen Eisenbahnwagen in senkrechter Stellung angeordnet. An beiden Enden sind dieselben, also unten und oben, mit Ventilen

versehen, an welche sich zwei horizontale Rohre anschließen. Von letzteren dient das untere zum Füllen und das obere zum Entleeren der Behälter. Das Füllen geschieht in bekannter Weise durch eine Verflüssigungsmaschine, an welche der Wagen durch ein Verbindungsrohr angeschlossen ist. Das Entleeren wird dadurch bewirkt, daß die flüssige Kohlensäure durch eine unten in die Behälter eingepreßte Flüssigkeit, welche spezifisch schwerer ist als flüssige Kohlensäure, verdrängt wird.

4. Der Kohlensäure-Transportwagen des Verfassers.

Die Einrichtung dieses Tankwagens basiert auf der Idee, daß eingeschlossene flüssige Kohlensäure, wenn sie über die kritische Temperatur (31° C.) hinaus erwärmt wird, durch die dadurch bewirkte Drucksteigerung aus den Behältern in kleinere Gefäße hineingepreßt werden kann.

Die Einrichtung des Transportwagens ist aus Fig. 65 zu ersehen. In einem Eisenbahnwagen sind in horizontalen Reihen (I, II u. III) die Stahlzylinder an-

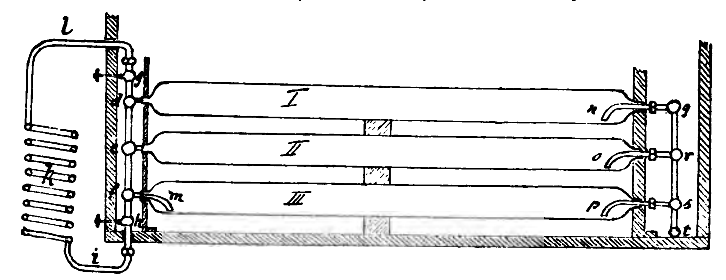


Fig. 65.

geordnet. Die Lage derselben kann auch eine geneigte wie bei Fig. 61 sein. Die zylindrischen Behälter haben an ihren beiden Enden mit konischen Gewinden versehene Öffnungen, in welche die Mundstücke a, b, c... und n, o, p... dicht eingedreht werden können. Die Teile m, n, o und p ragen in die Zylinder so hinein, daß ihre gebogenen Enden mit ihren Mündungen nach

unten bis nahe an die Zylinderwände reichen. Außen sind die Mundstücke mit den horizontalen Rohren d, e, f und q, r, s verbunden, von denen jedes durch ein Ventil verschließbar ist. An diese sind an beiden Wagenenden die senkrechten Rohre g h und q t angeschlossen, von denen ersteres durch die Ventile g und h, letzteres durch ein Ventil t verschlossen werden kann. Das Rohr g h kann durch i und l mit einer Rohrspirale außerhalb des Wagens in Verbindung gebracht werden. Das Rohr q t verzweigt sich in zwei horizontale Enden, welche durch die seitlichen Wagenwände ragen und durch Überwurfmuttern dicht verschlossen werden können. An eins dieser Rohrenden ist die Rohrleitung anzuschließen, welche die Verbindung mit dem Kompressor, bezw. mit der Abfüllvorrichtung herstellt. In dem Spiralrohr wird die Kohlensäure in irgend einer Weise erhitzt, um den Druck zu erzeugen, welcher die flüssige Kohlensäure in angeschlossene Stahlflaschen preßt.

A. Umfülleinrichtungen und Umfüllmethoden.

Das Entleeren eines mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Behälters kann auf zweierlei Weise erfolgen, nämlich erstens aus einer Öffnung, welche sich am höchsten Punkte befindet, und zweitens aus einer solchen am unteren Boden des Behälters.

Für den ersten Fall können wir uns eine aufrecht stehende Kohlensäureflasche denken. Wenn das Ventil derselben aufgedreht wird, so entweicht gasförmige Kohlensäure und zwar ununterbrochen, wenn wir der flüssigen die erforderliche Verdampfungswärme zuführen und dafür sorgen, daß bei der Ausströmung durch Wärmebindung bei der Expansion das Einfrieren des Ventils nicht stattfindet. Vorausgesetzt, daß die Wärme im Innern gleichmäßig auf etwa 10° C. gehalten werden kann, bleibt der Druck in der Flasche so lange auf 50 Atm. stehen, bis $^{9}/_{10}$ der flüssigen Kohlensäure entwichen sind. Es ist dann keine Flüssigkeit mehr

in dem Behälter, sondern gasförmige Kohlensäure von etwa 50 Atm. Spannung. Von jetzt ab sinkt der Druck schnell von 50 Atm. auf 0 Atm. in der Zeit, in der das letzte Zehntel des Flascheninhalts vollkommen entweicht.

Für den anderen Fall ist eine mit dem Ventil nach unten gerichtete, mit Kohlensäure gefüllte Stahlflasche ein passendes Beispiel. Sobald das Ventil geöffnet wird, strömt flüssige Kohlensäure aus, welche durch Expansion außerhalb der Flasche in Gasform übergeht. Die Verdampfungswärme wird demnach in der Flasche selbst nicht verbraucht. Nur für die geringe Menge Kohlensäure, welche in dem Behälter gasförmig wird, um den von der Flüssigkeit leer werdenden Raum mit etwa auf 50 Atm. gespanntem Gase auszufüllen, ist Zufuhr der Verdampfungswärme erforderlich. Der Druck bleibt auch hier während des Ausfließens von $^9/_{10}$ der Flüssigkeit konstant und sinkt bei dem Ausströmen des letzten Zehntels des gasförmigen Restes von 50 auf 0 Atm. Die Wärmemenge, welche bei diesem Vorgange in dem Behälter von der expandierenden Kohlensäure gebunden wird, beträgt nur ein Zehntel der Verdampfungswärme, welche der ganze flüssige Inhalt beim Übergange in den gasförmigen Zustand aufnehmen würde.

Die am meisten angewandte Methode zum Umfüllen der flüssigen Kohlensäure wird durch den in Fig. 66 schematisch dargestellten Apparat veranschaulicht. A ist ein mit flüssiger Kohlensäure gefülltes, größeres Gefäß und B ein kleinerer Behälter, in welchen flüssige Kohlensäure gebracht werden soll. Das Umfüllen wird durch eine für hohen Druck eingerichtete Kompressionspumpe C in Verbindung mit dem Kühlapparate D bewirkt. Letzterer besteht aus einer Kühlschlange k, welche in einem Behälter von kaltem Wasser umspült wird. Von dem Ventil v des größeren Behälters führt ein starkes Verbindungsrohr o nach dem Saugventil s der Pumpe C und gleiche Verbindungsrohre p und q befinden sich zwischen dem Druckventil t und der Kühlschlange k bezw. zwischen dieser und dem zu füllenden kleineren Behälter B.

Der Vorgang beim Umfüllen ist nun folgender: Wenn der Kompressor C bei geöffnetem Ventil v in Bewegung gesetzt wird, so füllt beim Rückgange des Kolbens die expandierende Kohlensäure, welche anfangs mit einem Drucke von etwa 50 Atm. überströmt, den Zylinder aus. Beim Vorgehen des Kolbens wird die Zylinderfüllung in den Behälter B gepreßt. Sobald in diesem der Verflüssigungsdruck erreicht ist, wird die genügend komprimierte und im Kondensator k abgekühlte Kohlensäure in flüssiger Form in B hineingepreßt.

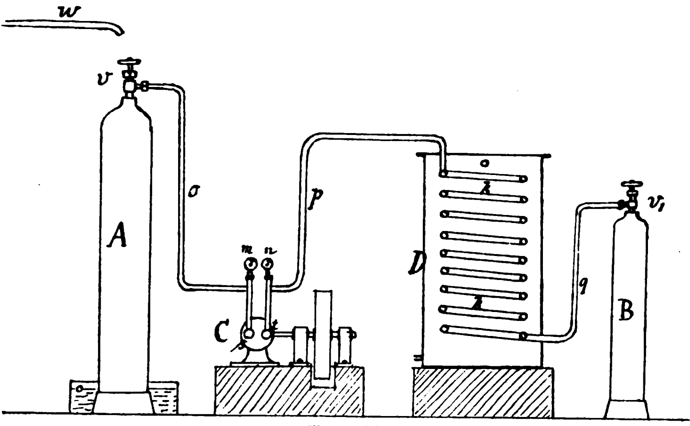


Fig. 66.

Nach kurzer Zeit will aber die Kohlensäure aus dem größeren Behälter nicht mehr in genügender Menge nachströmen und das Manometer der Saugleitung des Kompressors fängt an, das schnelle Sinken des Druckes anzuzeigen. Die Ursache dieser Erscheinung ist folgende: Durch den Übergang der flüssigen Kohlensäure in den gasförmigen Zustand wird Wärme gebunden, welche dem Behälter und dessen Inhalt selbst entzogen wird. Dieser kühlt sich soweit ab, daß die Spannung und Verdampfung geringer werden und die Flüssigkeit schließlich zu einer festen Masse erstarren muß. Um diesen Übelstand zu verhindern, muß dem Behälter A rechtzeitig die Ver-

dampfungswärme in genügender Menge zugeführt werden. Solches wird meistens dadurch bewirkt, daß man aus dem Rohre w beständig heißes Wasser über den Behälter A und dessen Ventil v herabrieseln läßt. Hierdurch wird die Kohlensäure soweit erwärmt, daß die Verdampfungswärme ausgeglichen wird. Auch das Verstopfen des Ventils v durch feste Kohlensäure oder durch Eisbildung aus der Feuchtigkeit, welche der flüssigen Kohlensäure zuweilen anhaftet, wird durch das Berieseln mit heißem Wasser verhindert. Durch das Verdichten im Kompressor C wird das Gas erwärmt. Um es wieder auf die gewöhnliche Temperatur zu bringen und um ihm die latente Verdampfungswärme zwecks Überführung in den flüssigen Zustand zu entziehen, wird es auf dem Wege nach dem Gefäß B durch den in der Druckleitung eingeschalteten Kondensator geführt, in welchem die Wärmeentziehung durch kaltes Brunnenwasser in genügendem Maße bewirkt wird.

Während der Umfüllarbeit sind die Druckverhältnisse in dem Apparate etwa folgende: In A sinkt infolge der starken Abkühlung, trotz der Überrieselung mit heißem Wasser, der Druck bald unter 50 Atm., während in der Saugleitung o, infolge der Drosselung im Ventile v, ein noch niedriger Druck sich zeigt. In der Druckleitung und im Behälter B ist der Druck ziemlich konstant; er beträgt etwa 52 Atm. und steigt, wenn der Behälter nahezu gefüllt ist, schließlich auf 58—60 Atm. Im Behälter A entspricht der Druck der Temperatur, solange noch flüssige Kohlensäure in demselben enthalten ist. Wenn aber der Inhalt nur noch aus gasförmiger Kohlensäure besteht, sinkt der Druck schnell in dem Maße, als die Entleerung erfolgt.

Die Erscheinungen beim Umfüllen gestalten sich auch nicht wesentlich anders, wenn die Behälter A und B durch Batterien von Stalzylindern ersetzt werden, oder wenn statt A ein Transportwagen, welcher eine größere Zahl mit flüssiger Kohlensäure gefüllter Behälter in sich schließt, an den Kompressor angeschlossen wird.

Wesentlich anders wird der Vorgang beim Umfüllen, wenn der Behälter A so aufgestellt wird, daß das Ventil v sich unten befindet. Die Kohlensäure strömt nun bei geöffnetem Ventil als Flüssigkeit aus, und ihr Volumen beträgt nur den zehntel Teil des gasförmigen Körpers, welcher bei der vorigen Methode aus dem Ventil dem Kompressor zugeführt wurde. Auch wird die Kohlensäure ohne erheblichen Kraftaufwand als Flüssigkeit in den Behälter B befördert.

Der Kühler D ist in diesem Falle ziemlich überflüssig, da der Kohlensäure keine Verdampfungswärme entzogen zu werden braucht. Da der Kompressor hier nur die flüssige Kohlensäure, welche ein zehnmal geringeres Volumen hat, als die gasförmige gleicher Spannung, in die angeschlossene Flasche zu befördern hat, so muß er entsprechend kleiner sein. Er dient hier nur als Pumpe für eine Flüssigkeit. Sobald aber der $^{9}/_{10}$ betragende flüssige Inhalt des Behälters A erschöpft ist, muß der Kompressor den gasförmigen Rest bis zum Verflüssigungsdruck komprimieren und in den Behälter B hineinpressen. In diesem Stadium tritt auch der Kühler D in Tätigkeit, um die Verflüssigung zu bewirken.

Der Verfasser hat bei dieser Umfüllmethode zwei Kompressoren zuerst in Vorschlag gebracht und angewendet. Von denselben hat derjenige, welcher anfangs allein die flüssige Kohlensäure zu pumpen hat, nur den zehntel Teil der Größe des anderen, welcher den gasförmigen Rest abzusaugen und zu komprimieren hat.

Diese Umfüllanlage des Verfassers wird in schematischer Anordnung durch Fig. 67 im Grundriß dargestellt. A ist eine Batterie größerer, mit flüssiger Kohlensäure gefüllter Behälter. Diese sind, mit den Ventilen nach unten gerichtet, in einem Gerüste aufgestellt. Die Ausgangsstutzen der Ventile sind mit einem gemeinschaftlichen Rohre g so verbunden, daß bei geöffneten Ventilen der flüssige Inhalt der Behälter durch die Verbindungsrohre l und m den beiden Kompressoren C_1 und C_2 zulaufen muß. Es wird zuerst der kleinere Kompressor C_1 in Bewegung gesetzt

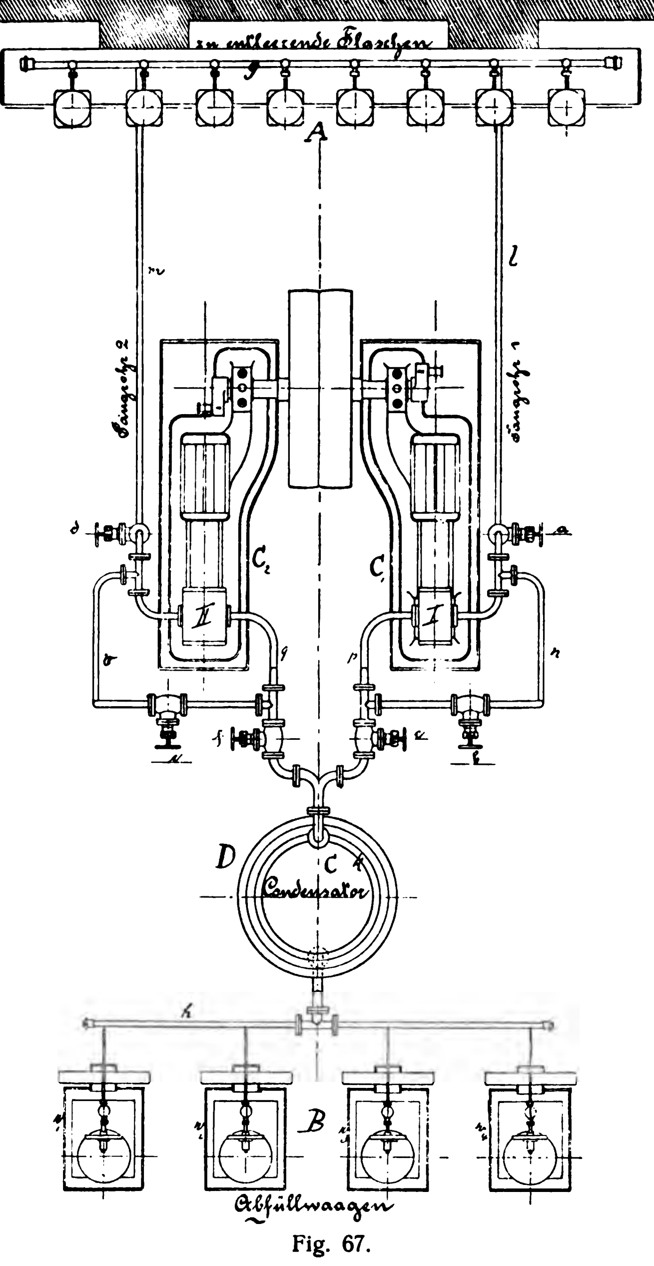

zu entleerende Flaschen
A
Saugrohr 2
Saugrohr 1
D
Condensator
B
Abfüllwaagen

Fig. 67.

und mit Hülfe desselben flüssige Kohlensäure aus der Batterie A in angeschlossene, auf dem Füllwagen w_1 — w_4 stehenden Stahlflaschen gepumpt. Der Kompressor C_2, dessen Kolben entsprechend größeren Querschnitt hat, tritt erst dann in Tätigkeit, wenn in der Batterie A nur noch hochgespannte, gasförmige Kohlensäure enthalten ist. Er saugt diesen, nur ein Zehntel der ganzen Füllung betragenden Kohlensäurerest an, komprimiert ihn soweit, daß er im Kondensator D verflüssigt werden kann und preßt ihn in die angeschlossenen Behälter B. Zur Regulierung der Kompressoren dienen die durch Ventile b und e verschließbaren Umlaufrohre n und o. Durch dieselben kann nach Belieben die Verbindung zwischen den Saugrohren l und m und den nach den Kondensator D hinführenden Druckrohren p und q hergestellt werden. Der Kondensator ist ein gewöhnlicher, mit starkwandiger Rohrspirale k versehener Kühler, durch welchen kaltes Wasser geführt wird. Die zu füllenden Behälter B sind auf Wagen gestellt, durch welche das Gewicht der hineingedrückten Kohlensäure angezeigt wird.

Die Umfüllarbeit geschieht mit Hülfe des beschriebenen Apparats in folgender Weise: An das gemeinschaftliche Rohr g werden zuerst die auf ein Gerüst, mit den Ventilen nach unten, aufgestellten, mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Behälter A angeschlossen. Sobald die Ventile geöffnet werden, fließt die flüssige Kohlensäure durch die Rohre g, l und m den Kompressoren C_1 und C_2 zu. Es wird zuerst die Pumpe C_1 in Bewegung gesetzt. Dieselbe saugt die flüssige Kohlensäure an und preßt dieselbe durch p, k und h in die auf den Wagen stehenden Behälter B. Wenn diese gefüllt sind, werden sie durch leere ersetzt. So lange der Kompressor C_1 allein arbeitet und nur die flüssige Kohlensäure pumpt, braucht durch den Kondensator D kein kaltes Wasser zu fließen. Auch ist in dieser Zeit die Berieselung der Behälter der Batterie A mit heißem Wasser nicht oder nur wenig erforderlich, da nur die geringe Menge Verdampfungs-

wärme in Frage kommt, welche die, den leer gewordenen Raum ausfüllende, in Gasform übergehende Kohlensäure gebraucht. Es ist dafür Sorge zu tragen, daß eine genügende Menge Behälter zu gleicher Zeit ihren Inhalt entleeren können, weil in den engen Ventilkanälen eine Drosselung des Zuflusses stattfindet. Auch müssen die als Saugleitung für den Kompressor dienenden Rohre g und l genügend weit sein.

Sobald die Behälter A von der Flüssigkeit entleert sind, zeigt ein auf g angebrachtes Manometer das Sinken des Druckes an. Es wird nun auch der zweite Kompressor C_2 in Bewegung gebracht, nachdem die Ventile d und f geöffnet worden sind. Beide Kompressoren saugen nun die gasförmige Kohlensäure aus der Batterie A und komprimieren dieselbe bis zum Verflüssigungsdrucke. Im Kondensator D muß jetzt mit kaltem Wasser gut gekühlt werden. So wird auch der gasförmige Rest der Kohlensäure verflüssigt und in die Behälter B gebracht. Auch muß in dieser Zeit die Batterie A durch heißes Wasser etwas erwärmt werden, da die expandierende Kohlensäure Wärme bindet und durch Bildung von fester Kohlensäure die Ventile verstopft werden können.

Die Kompressoren werden in der Zeit, in der Gas verdichtet wird, mit Wasser gekühlt, welches durch Höhlungen in den Wänden beständig durchfließt. Die Einrichtung eines Umfüllkompressors wird durch Fig. 68 in zwei Schnitten veranschaulicht. In dem Zylinder c bewegt sich der Kolben k, welcher durch zwei über Gummiringe gezogene, durch Metallring und Schraube festgehaltene Ledermanschetten gegen die Zylinderwand gedichtet ist. In die halbkugelige Endfläche des Zylinders münden zwei zylindrische Hohlräume s und d, welche durch Saug- und Druckventil so ausgefüllt sind, daß schädliche Räume möglichst vermieden werden.

Das Saugventil S ist durch einen Kanal mit dem Stutzen a, das Druckventil D durch solchen mit dem Stutzen b verbunden. Die Kolbenstange bewegt sich in einer Stopfbüchse, in welcher auch zwei Leder-

manschetten eingelegt sind. An die Stopfbüchsenmutter e ist noch eine zweite Stopfbüchse f angeschlossen, welche den Zweck hat, die Schmierflüssigkeit zurückzuhalten. Letztere wird aus einem Schmiergefäß in eine, die Kolbenstange umschließende, ringförmige Aushöhlung in der Mutter e eingeführt. Zur Schmierung des Kolbens k mit reinem Glyzerin dient ein auf dem Zylinder angebrachtes Gefäß r. Wie aus dem Schnitt II zu ersehen ist, haben die Zylinderwände Höhlungen, durch welche behufs Kühlung während der Kompression kaltes Wasser geführt wird.

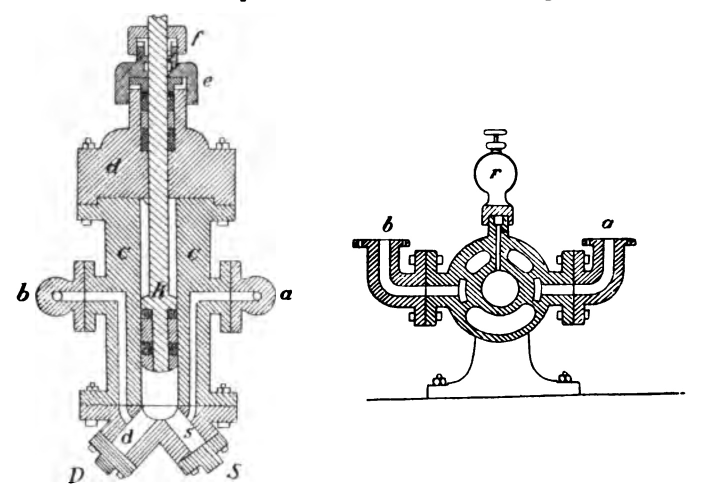


Fig. 68.

Wenn statt der Batterie A ein Kohlensäure-Transportwagen mit der Umfüllmaschine verbunden wird, so kann das Umfüllen ebenfalls in der beschriebenen Weise ausgeführt werden.

Etwas schwieriger gestaltet sich das Erwärmen der Kohlensäure in den Tankwagenbehältern. Man hat dafür zwei Methoden zur Anwendung gebracht. Nach der einen werden die Behälter des Wagens mit heißem Wasser berieselt, nach der anderen geschieht die Erwärmung dadurch, daß man heiße Luft durch den Wagen treibt. In den Wagenraum eingelegte Heiz-

körper haben sich nicht bewährt. Durch heißes Wasser sind nicht allein die zu entleerenden Behälter, sondern auch die Ventile derselben und die Verbindungsrohre zwischen Wagen und Kompressor zu erwärmen, damit die Kohlensäure an keiner Stelle in den festen Zustand übergehen und die Ventile und Rohre nicht verstopfen kann. Die Erwärmung muß in kräftigster Weise erfolgen, wenn die Tankwagen so eingerichtet sind, daß die Kohlensäure nur gasförmig die Behälter verlassen kann. In diesem Falle muß der Kompressor während der ganzen Zeit des Umfüllens die vergaste Kohlensäure wieder verdichten und behufs Verflüssigung muß im Kondensator durch Wasser gut gekühlt werden.

Wenn die Tankwagenbehälter so eingerichtet sind, daß die flüssige Kohlensäure dem Kompressor zufließen kann, so ist in den wärmeren Jahreszeiten das Erwärmen der Behälter und Leitungen nicht erforderlich. Nur in kalten Wintertagen ist das Zuführen von etwas Wärme notwendig. Da durch die Nässe die Haltbarkeit der Transportwagen sehr beeinträchtigt wird, so hat man von der Wärmezuführung durch Berieselung bald Abstand genommen. Die Erwärmung wird jetzt allgemein durch heiße Luft bewirkt, wozu nachstehend beschriebene Vorrichtungen zur Anwendung kommen.

Mittels eines Ventilators wird atmosphärische Luft durch eine Rohrspirale getrieben, welche in einem Ofen erhitzt werden kann. Die so auf weit über 100° C. erwärmte Luft wird dann durch eine Rohrleitung und weiterhin durch eine Anzahl Zweigrohre unten an verschiedenen Stellen in den Tankwagen eingeführt, damit die Wärme an die Kohlensäure in den Behältern übertragen wird. Der Heizofen hat eine Koksfeuerung. Um die der Wärme beraubte Luft wieder aus dem Wagen zu führen, sind an der Decke desselben mehrere kurze Rohrkamine angebracht.

Diese Heizvorrichtung ist noch sehr unvollkommen, da das Brennmaterial zu wenig ausgenutzt und das Heizrohr zu schnell durch die Hitze zerstört wird. Ein Heizapparat, welcher weniger Reparaturen erfordert

und bei dem das Material vollkommen ausgenutzt wird, wurde vom Verfasser konstruiert. Derselbe wird durch Fig. 69 abgebildet. A ist ein kleiner Koksofen, der von oben gefüllt wird. Die Füllöffnung wird durch einen gut schließenden Deckel d verschlossen gehalten. Die Koksfüllung ruht auf einem schräg liegenden Roste r. In dem Feuerkanal k ist ein Rohr n eingesetzt, welches nach dem Exhaustor B hinführt. Eine Abzweigung dieses Rohres ist durch ein Ventil h verschließbar. Ein Thermometer t zeigt die Temperatur der durch n strömenden Luft an. An dem Exhaustor ist die Rohrleitung o angeschlossen, welche die Ver-

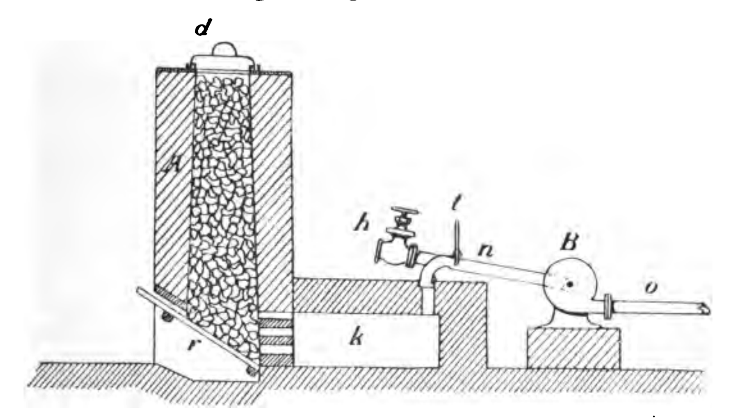


Fig. 69.

bindung mit dem Tankwagen herstellt. Dieselbe wird mitten unter dem Wagen entlang geführt und mit 5—6 Zweigrohren versehen, welche durch den unteren Boden in den Wagen einmünden. Nachdem der Koks unten im Ofen entzündet und der Exhaustor in Bewegung gesetzt ist, läßt man auch durch h kalte Luft einströmen und stellt das Ventil so ein, daß das Gemisch der Feuergase und der kalten Luft die Temperatur hat, welche für den beabsichtigten Zweck am geeignetsten ist. Das Thermometer t zeigt die Temperatur des Gasgemisches an und dient als Richtschnur für die Regulierung des Ventils h. Man richtet

es so ein, daß die Hitze weder dem Exhaustor noch dem Holze des Tankwagens Schaden zufügen kann. Dieser einfache und billig herzustellende Apparat hat den großen Vorzug, daß die im Ofen erzeugte Wärme fast ganz in den Wagen gebracht werden kann.

Von den beschriebenen Umfüll-Einrichtungen eignet sich ein Apparat, der der Fig. 66 entspricht, für den Tankwagen von Steiner & Engelke. Für den Qurin'schen Wagen hat sich ein Apparat nach Fig. 67 bewährt. Bei beiden Systemen wird die flüssige Kohlensäure in den Tankwagen-Behältern am besten durch heiße Luft erwärmt. Das Umfüllen bei dem Raydt'schen Transportwagen, welcher sich durch ein außergewöhnlich großes Gewicht auszeichnet, wird ohne Kompressor und Heizvorrichtung bewirkt. Hier genügt eine Wasserdruckpumpe, mittels welcher die flüssige Kohlensäure mit Hülfe von Wasser aus den Transportgefäßen direkt in die angeschlossenen Stahlflaschen befördert wird. Solches geschieht in der Weise, daß durch die Pumpe unten in die aufrecht stehenden Behälter eine Flüssigkeit eingepreßt wird, welche spezifisch schwerer ist, als flüssige Kohlensäure. Eine solche Flüssigkeit ist Wasser, in welchem zur Vergrößerung des spezifischen Gewichts etwas Kochsalz aufgelöst werden kann. Durch das Wasser wird die Kohlensäure nach oben verdrängt. In dem Maße als das Wasser eindringt, wird die flüssige Kohlensäure verdrängt und durch die oben angeschlossenen Rohre in ein gemeinschaftliches Leitungsrohr gepreßt, an welches die zu füllenden Behälter angeschlossen sind. Auf diese Weise werden die auf Wagen stehenden Stahlflaschen gefüllt. Um die Transportwagen schnell entleeren und in deren Abwesenheit die Flaschen der Kundschaft füllen zu können, wird die flüssige Kohlensäure auch in große Sammelbehälter gebracht, deren Einrichtung und Größe denen der Transportgefäße gleich ist. Das Umfüllen der Kohlensäure aus den Vorratsbehältern in die Stahlflaschen geschieht in der beschriebenen Weise auch mit Hülfe der Wasserpumpe.

Diese Transportwagen und die bei denselben in Anwendung gebrachte Umfüllvorrichtung haben folgende Mängel: Das Gewicht der Wagen ist verhältnismäßig groß und verursacht größere Kosten für Eisenbahnfracht. Da das mit Kohlensäure gesättigte Wasser das Eisen angreift, so werden die Behälter schneller abgenutzt. Unter dem hohen Druck nimmt das Verdrängungswasser schnell bedeutende Mengen von Kohlensäure auf, welche verloren geht. Ein Vorzug liegt in der einfachen Einrichtung und darin, daß das Umfüllen nur geringe Kosten an Arbeit und Kraft verursacht.

Der Luhmann'sche Transportwagen erfordert eine noch andere Umfüllmethode. Wenn derselbe entleert werden soll, so wird die Verbindung mit der in einem Ofen, in einem heizbaren Wasserkessel oder in einem Dampfbehälter angeordnete Rohrspirale k (s. Fig. 65) mit den Transportgefäßen in der früher beschriebenen Weise in Verbindung gebracht und auch die Ventile g und h werden geöffnet. Sobald nun die Kohlensäure in der Spirale über die kritische Temperatur von 31° C. erwärmt wird, wird sie unter bedeutender Drucksteigerung gasförmig. Die spezifisch leichtere gasförmige Kohlensäure geht nach oben in die Transportgefäße, während unten immer wieder flüssige nachdringt und vergast wird. Auf diese Weise wird ein größerer Druck erzeugt, der auf die zu entleerenden Gefäße einwirkt und durch n q, o r und p s die flüssige Kohlensäure in die Rohrleitung treibt, an welche die zu füllenden Stahlflaschen angeschlossen sind. So wird zuerst die obere Behälterreihe I entleert und mit hoch gespanntem Kohlensäuregase gefüllt. Dann folgen auch die Reihen II und III, bis schließlich der flüssige Inhalt in die Flaschen befördert ist. Durch das Ventil h läßt sich der Gang der Umfüllarbeit so regulieren, daß der Druck eine gewisse Höhe nicht übersteigt.

Bei dieser Umfüllmethode kommt in der Zeit, in der die flüssige Kohlensäure ausgetrieben wird, ein Kompressor nicht zur Verwendung. Die in den Be-

hältern zurückbleibende, hochgespannte gasförmige Kohlensäure, deren Menge etwa ein Zehntel des Gesamtinhalts beträgt, muß, wenn sie nicht als Ballast in den Behältern bleiben soll, durch einen Kompressor in bekannter Weise abgesogen, verdichtet und verflüssigt in die Stahlflaschen getrieben werden. Es ist hierbei ein Kondensator in der Druckleitung erforderlich. In demselben wird auch die direkt übergetriebene flüssige Kohlensäure gekühlt, damit sie mit möglichst niedrigem Druck in die Stahlflaschen einfließen kann. Bei dieser Umfülleinrichtung ist der Heizapparat sehr vereinfacht und der Wagen hat nicht durch die Hitze zu leiden. Neun Zehntel des Inhalts werden ohne besonderen Kraftaufwand in die Flaschen befördert und nur der geringe gasförmige Rest ist durch einen Kompressor zu verdichten und wieder zu verflüssigen.

B. Die Umfüllstationen.

In Deutschland haben einige größere Geschäfte an den Hauptverbrauchsplätzen Stationen eingerichtet, auf welchen die auf den Hauptwerken gefüllten Tankwagen entleert werden und deren Inhalt in die für den Ort oder die betreffende Gegend zur Verfügung gehaltenen Stahlflaschen gefüllt wird. Die durch Schienenstränge mit der Eisenbahn verbundenen Umfüllstationen bestehen im wesentlichen aus Füllhallen, in denen die Umfüllapparate aufgestellt werden, und in welchen auch genügende Räume für die leeren und gefüllten Behälter vorhanden sind. An diese Halle schließt sich ein Waggonschuppen, in welchem die auf dem Geleise hergeführten Tankwagen während des Umfüllens ihren Platz haben. Auch sind auf der Station die erforderlichen Bureauräume, Pferdeställe und Wagenschuppen vorhanden. Zum Treiben der Kompressoren und Kühlwasserpumpen werden wegen des unregelmäßigen Betriebes meistens Gas- oder Benzinmotoren von etwa 10 Pferdestärken verwendet. Da nicht immer gefüllte Tankwagen vorhanden sind, die Kundschaft aber täglich die eigenen Flaschen zum

Füllen schickt, so muß der Umfüllapparat so eingerichtet sein, daß zu jeder Zeit auch größere Vorratsbehälter entleert werden können. Die Heizanlage pflegt in einem besonderen Raume untergebracht zu sein, damit im Sommer die Füllhalle nicht zu sehr erwärmt wird.

Eine Dampfmaschine nebst Dampfkessel sind in dem Falle vorzuziehen, wenn die zu entleerenden Behälter durch Wasserberieselung erwärmt werden sollen. Da zu entleerende größere Flaschen beim Entleeren mit heißem Wasser zu berieseln sind, so ist immer eine Vorrichtung erforderlich, in welcher schnell heißes Wasser bereitet werden kann.

Gesetzliche Bestimmungen.

Nachdem die flüssige Kohlensäure Handelsartikel geworden war, setzten die Eisenbahnverwaltungen die Bedingungen fest, unter denen die Beförderung der flüssigen Kohlensäure seitens der Eisenbahnen übernommen werden sollte. Fast dieselben Bestimmungen finden sich in den erst später erlassenen Verordnungen der verschiedenen Regierungen, betreffend den Transport und die Aufstellung der mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Flaschen. Die erste solcher Polizeiverordnungen ist die des Berliner Polizeipräsidiums, datiert vom 18. Juni 1892; diese und alle übrigen haben fast gleichlautend nachfolgende Bestimmungen:

Flüssige Kohlensäure darf im Land- und Wasserverkehr nur in Behältern aus Schweißeisen, Flußeisen oder Gußstahl, welche der amtlichen Druckprobe unterzogen sind, transportiert werden.

Der bei der Prüfung der Behälter anzuwendende innere Druck beträgt 250 Atm. und die höchste zulässige Füllung 1 kg flüssige Kohlensäure für je 1,34 l Fassungsraum des Behälters.

Die Druckprobe, bei welcher eine bleibende Veränderung der Form oder Undichtigkeit sich nicht zeigen darf, ist alle drei Jahre zu erneuern, und darf nur von einem geeigneten Sachverständigen ausgeführt werden. Auch ist über jede Druckprobe ein amtliches Attest auszustellen.

Die Kohlensäurebehälter müssen außer der Angabe der laufenden Nummer einen amtlichen, in dauerhafter Weise an leicht sichtbarer Stelle angebrachten Vermerk tragen, welcher das Gewicht des leeren Behälters, einschließlich des Ventils nebst Schutzkappe, die zulässige Füllung in Kilogramm und den Tag der letzten Druckprobe angibt. Dieser Vermerk ist durch Einschlagen eines amtlichen Stempels zu beglaubigen.

Die Kohlensäurebehälter müssen ferner aus dem gleichen Stoffe, wie derjenige der Behälter selbst, hergestellte und fest aufgeschraubte Kappen zum Schutze der Ventile tragen. Die Behälter, beziehungsweise die Transportwagen, müssen mit einer Vorrichtung versehen sein, welche das Rollen der Behälter verhindert.

Die mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Behälter dürfen nicht geworfen werden, und sind weder der Einwirkung der Sonnenstrahlen, noch der unmittelbar ausstrahlenden Feuerwirkung auszusetzen, sowie mindestens 2 Meter von geschlossenen Heizkörpern (Öfen u. s. w.) entfernt zu halten.

Niemals dürfen gefüllte Kohlensäurebehälter in solchen Fahrzeugen befördert werden, welche gleichzeitig zur allgemeinen Personenbeförderung dienen; der Transport solcher Behälter auf Personen-Dampfschiffen, Pferde-Eisenbahnwagen, Omnibussen etc. ist daher verboten.

Gefüllte Kohlensäurebehälter dürfen niemals auf den Fahrzeugen oder auf den Lagerplätzen, woselbst Menschen verkehren, frei lagern, sondern müssen entweder zeltartig mit einer Decke von Segeltuch etc. oder mit einem hölzernen Kasten überdeckt sein. Diese Vorschrift gilt auch für Behälter, welche auf den Lager-

plätzen an den Güterschuppen der Bahnhöfe oder an den Ladebrücken der Dampfschiffe lagern.

Auch auf den Fuhrwerken, welche die Flaschen von den Fabriken nach den Bahnhöfen oder anderswohin transportieren, dürfen die gefüllten Flaschen nicht unbedeckt liegen. Fuhrwerke, in welchen gefüllte Kohlensäurebehälter transportiert werden, dürfen — abgesehen von der zur Ablieferung der Behälter an die Besteller erforderlichen Zeit — niemals ohne Bewachung bleiben, so lange sich Behälter in den Fuhrwerken befinden. (?)

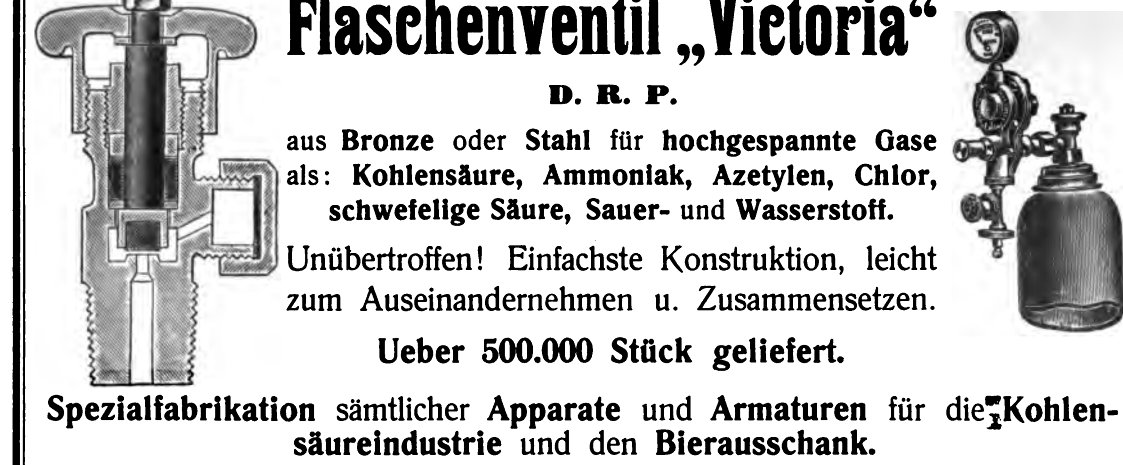
Man sieht mancher dieser Vorschriften an, daß sie am grünen Tisch und nicht von Personen gemacht wurde, welche praktisch mit flüssiger Kohlensäure zu tun hatten.

Es ist sehr wünschenswert, daß der Zeitraum, nach welchem die Prüfung zu wiederholen ist, von drei Jahren auf wenigstens fünf verlängert wird. Durch das öftere Prüfen bei so hohem Druck und durch das Einschlagen der Zahlen und Buchstaben leiden die Flaschen mehr als durch den Gebrauch. Die Abnutzung der Flaschen, namentlich wenn sie im guten Anstrich gehalten werden, ist äußerst gering und Benutzbarkeit dieser Behälter eine sehr lange.

Sachregister.

Berichtigungen:

Seite 17 Zeile 4 von oben lies 448 statt 848
„ 84 „ 8 „ „ „ unterscheiden statt entscheiden
„ 89 „ 17 „ „ „ Hahn „ Gase.



H. Hammerschmidt

Machabäerstr. 42. Köln Machabäerstr. 42.

Ausführung von vollständigen

Kohlensäure-Gewinnungs- u. Verflüssigungs-Anlagen

nach dem Magnesit-Verfahren d. Glühen v. Rohmagnesit unter gleichzeitiger Verwertung der geglühten Magnesia.

Diese Anlagen sind billig in der Ausführung, nehmen wenig Raum ein und sind überall leicht aufzustellen.

Der Betrieb ist sehr einfach.

Das Kilo flüssig gepresster Kohlensäure berechnet sich bei grösseren Anlagen auf 3—5 Pfennige Selbstkosten.

Ausführung in den Grössen von 10—500 Kilo Kohlensäure stündlicher Leistung. Der zur Verwendung kommende Magnesit hat einen hohen Kohlensäuregehalt von vorzüglicher Reinheit und wird mitgeliefert.

Wichtig für Kohlensäurehandlungen!

POMERIN

Vollkommener Ersatz für Weinstein- u. Zitronensäure.

Durch die bekannten Chemiker **Dr. Lohmann, Berlin** und **Dr. Evers, Düsseldorf** bestens empfohlen.

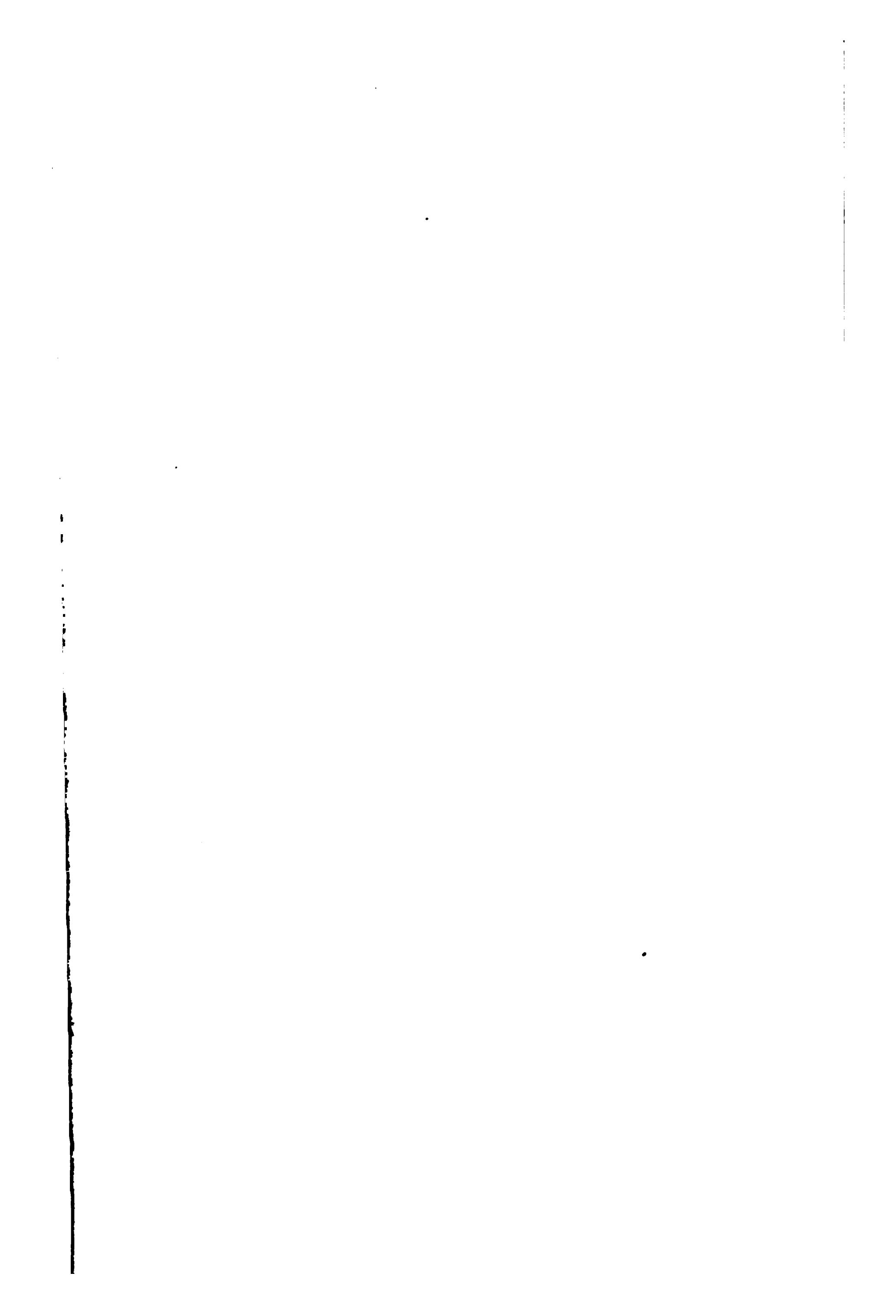
Bedeutende Ersparnis an Geld und Zeit.

Guter Nutzen für Wiederverkäufer,

die mit Mineralwasser- und Limonadenfabrikanten in Verbindung stehen.

Preise und Muster auf Verlangen.

Lehmann & Voss, Hamburg, 1.



Luhmann, E.
Die Fabrikation der flüssigen Kohlensäure.

TP244
C1
L8